

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre DAUMÉZON

Première Thèse :

**" Étude, par spectroscopie hertziennne d'absorption,
des propriétés diélectriques de mélanges de liquides polaires "**

Deuxième Thèse :

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 18 JUILLET 1968 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

MM. P. GRIVET : PRÉSIDENT

R. ARNOULT	}	EXAMINATEURS
R. FREYMANN		
C. BROT		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554022_0020

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre DAUMÉZON

1^{er} Thèse :

" Étude, par spectroscopie hertzienne d'absorption, des propriétés Diélectriques de Mélanges de Liquides polaires "

2^{me} Thèse :

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 18 JUILLET 1968 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

MM. P. GRIVET : PRÉSIDENT

R. ARNOULT
R. FREYMANN
C. BROT

} EXAMINATEURS

Cette étude a été effectuée au laboratoire de Physique Electronique de la Faculté des Sciences d'ORSAY; nous tenons à exprimer à Monsieur le PROFESSEUR ARNOULT, notre très profonde gratitude pour avoir bien voulu nous accueillir dans son laboratoire, pour nous avoir proposé ce travail et pour l'avoir dirigé et orienté ; ses conseils, ses fréquents encouragements et la confiance dont il nous a honoré nous ont soutenu au travers de toutes les difficultés et ont permis la réalisation de ce travail .

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à Monsieur le PROFESSEUR GRIVET qui nous a honoré de sa bienveillance dans le cadre de ces recherches et de notre tâche d'enseignement, et qui nous a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse .

Monsieur le PROFESSEUR FREYMAN et Monsieur BRO T Directeur de recherche au CNRS, ont bien voulu s'intéresser à ce travail, nous faire quelques remarques et suggestions, et nous ont fait l'honneur de constituer le jury de cette thèse; nous leur en sommes vivement reconnaissant .

Nous tenons à exprimer notre gratitude tout particulièrement à Madame et Monsieur le Professeur MORIAEZ qui nous ont initié à la recherche; les nombreux conseils prodigués au début de ce travail nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes étudiés; nous les remercions pour la sollicitude qu'ils ont bien voulu montrer à notre égard .

Nos remerciements s'adressent également à tous nos collègues de laboratoire et d'enseignement qui les uns et les autres par des discussions fréquentes et par leur compréhension nous ont permis d'avancer dans ces recherches . Notre amicale reconnaissance va enfin à tous ceux qui nous ont aidé, notamment le personnel technique, pour l'aide indispensable à la réalisation matérielle de ce travail .

SOMMAIRE

	pages
INTRODUCTION	1
I - PERMITTIVITE STATIQUE DES SUBSTANCES POLAIRES	3
- Moments dipolaires	4
- Relation entre la permittivité et les grandeurs moléculaires	5
- Expression d'ONSAGER	8
- Facteur de corrélation	10
II - PERMITTIVITE STATIQUE DE MELANGES DE LIQUIDES POLAIRES	13
- Utilisation de l'expression d'ONSAGER-KIRKWOOD	13
- Etude expérimentale	18
III - PERMITTIVITE EN CHAMP ALTERNATIF	25
- Modèle de DEBYE	27
- Propriétés mathématiques des systèmes linéaires	28
- Distribution des temps de relaxation	32
- Relaxation diélectrique et processus coopératif	35
- Application de la théorie des fonctions de corrélation	39
IV - DECOMPOSITION DES SPECTRES EXPERIMENTAUX	45
- Décomposition par analyse numérique	46
- Décomposition empirique	48
- Méthode de mesure (température fixe - fréquence variable ou fréquence fixe - température variable) appliquée à la recherche de domaines distincts d'absorption	53

	pages
V - METHODES EXPERIMENTALES	59
- De 100 Hz à 1000 MHz	61
- Au delà de 300 MHz	65
- Guide surdimensionné	71
VI - RESULTATS EXPERIMENTAUX	77
- Mélanges de composants "Non Associé" + "Non Associé"	79
- Mélanges de composants "Associé" + "Non Associé"	93
- Mélanges de composants "Associé" + "Associé"	105
VII - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET	
CONCLUSION	113
BIBLIOGRAPHIE	141

INTRODUCTION

A partir de l'étude des propriétés diélectriques de substances polaires (pures ou en solution dans des solvants non polaires) il est possible d'obtenir un certain nombre de renseignements concernant le comportement de ces substances, à l'échelle moléculaire, et la nature des mécanismes produisant les phénomènes de relaxation. L'examen des propriétés diélectriques des mélanges binaires de deux liquides polaires peut constituer aussi une méthode fructueuse d'étude de ces différents problèmes. Cependant, s'il existe une abondante littérature concernant les corps purs et les solutions de substances polaires dans des solvants non polaires (dans laquelle les auteurs essaient notamment d'interpréter les variations de la permittivité statique avec la concentration des constituants, ou bien encore la relation entre la viscosité de la solution et le temps de relaxation), on dispose, par contre, de très peu de résultats concernant les mélanges binaires de liquides polaires. On conçoit, dans une certaine mesure, qu'il en soit ainsi, d'une part à cause de certaines considérations pratiques (conditions de miscibilité, de réactivité chimique,...) limitant beaucoup le choix des couples de substances utilisables et, d'autre part, à cause de la difficulté des interprétations théoriques. On considère généralement que le comportement diélectrique d'une solution binaire de

de substances polaires dépend fortement des interactions entre les molécules polaires des deux types, mais les théories concernant la permittivité de mélanges binaires de liquides polaires n'en sont encore qu'à leur début. L'hypothèse de travail la plus simple est donc de supposer l'idéalité des mélanges étudiés, sous la forme schématique de l'additivité des propriétés des composants, tout écart à cette règle devant être relié aux propriétés physicochimiques de la solution considérée. La "non idéalité" peut ainsi être produite par un très grand nombre de types d'interactions moléculaires allant du type des forces de VAN DER WALLS jusqu'à la formation de liaisons chimiques ; il est malheureusement impossible actuellement d'exprimer l'action de chacun de ces types d'interaction sur la permittivité statique. Il est tout d'abord nécessaire, pour de telles études, de choisir un type de représentation, en fonction des concentrations pondérale, molaire ou volumique.

Quant au comportement diélectrique lorsque la fréquence du champ appliqué varie, on admet en général que le temps de relaxation dipolaire d'une substance quelconque dépend essentiellement de l'environnement des dipôles ; la dispersion totale observée dans le cas de mélanges binaires de liquides polaires dépend donc statistiquement de l'ensemble des environnements existant dans le système. Si l'on admet, avec certains auteurs, que des structures organisées peuvent se former dans ces solutions, on conçoit que l'étude de la permittivité complexe puisse fournir des renseignements sur la nature de ces structures et, plus généralement, sur les interactions entre les différentes molécules présentes dans ces mélanges.

CHAPITRE I

PERMITTIVITE STATIQUE DES SUBSTANCES POLAIRES

Pour un très grand nombre de substances isotropes soumises à un champ électrique $\vec{E}$, le déplacement électrique peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E}$$

où ϵ_0 désigne la permittivité du vide et ϵ_s la permittivité relative du matériau, supérieure à l'unité.

On explique le fait que ϵ_s soit supérieure à l'unité par l'existence de moments dipolaires dans les molécules soumises au champ appliqué. Si $\vec{P}$ est la polarisation pour ces substances (moment électrique par unité de volume), on a :

$$\vec{D} = \epsilon_0 (\vec{E} + 4\pi \vec{P}) \text{ soit } \vec{P} = (\epsilon_s - 1) \vec{E} / 4\pi \quad (1)$$

Si N est le nombre de molécules par unité de volume et $\vec{u}$ la valeur moyenne de leur moment dipolaire :

$$\vec{P} = N \vec{u} \quad (2)$$

Il est généralement admis que $\vec{u}$ est proportionnel à l'intensité du champ électrique local E' agissant effectivement sur les molécules (au

moins jusqu'à des valeurs très élevées de ce champ, donc du champ appliqué) et l'on écrit :

$$\vec{u} = a \vec{E}' \quad (3)$$

le coefficient a étant, par définition, la polarisabilité de la molécule ; ce facteur mesure le moment dipolaire moyen par unité de champ et il est caractéristique de la molécule considérée. Pour atteindre sa valeur il faut connaître la relation entre le champ appliqué E et le champ local E'

$$E' / E = G (\epsilon_s) \quad (4)$$

On détermine, en général, au lieu du facteur a , la polarisabilité par unité de volume

$$p = Na = N \vec{u} / \vec{E}' \quad (5)$$

que l'on peut écrire, d'après les expressions (1), (2), (3) et (4)

$$p = \frac{(\epsilon_s - 1)}{4\pi G(\epsilon_s)} \quad (6)$$

Le moment dipolaire

Le moment dipolaire des molécules peut avoir plusieurs origines :

a) Le déplacement relatif des charges positives et négatives sous l'action du champ local E' , donne naissance, dans chaque molécule, à un moment dipolaire induit $\vec{u}_i = \alpha \vec{E}'$.

On peut distinguer le moment dipolaire induit par le déplacement

des noyaux d'une même molécule (donnant ainsi naissance à une "Polarisation atomique") et le moment induit par déformation des orbites électroniques (donnant naissance à une "Polarisation électronique").

b) Certaines molécules possèdent, même en l'absence de champ appliqué, un moment dipolaire permanent qui donne naissance à une "Polarisation par orientation" dans la mesure où le champ appliqué peut orienter les moments malgré l'agitation thermique ou les forces intermoléculaires.

DEBYE, en 1929, a calculé le facteur α en cherchant le moment moyen des molécules soumises à l'action d'un champ local E' , ces molécules possédant un moment permanent u_0 et se désorientant par agitation thermique :

$$\vec{u} = \frac{u_0^2}{3 kT} \vec{E}' + \alpha \vec{E}'$$

k et T représentant respectivement la constante de BOLTZMANN et la température absolue et le second terme la contribution de la polarisation induite au moment moyen des molécules.

Relations entre la permittivité et les grandeurs moléculaires

La polarisation présentée par un matériau quelconque est donc considérée comme résultant de la superposition linéaire des mécanismes décrits ci-dessus :

$$P_{\text{totale}} = \underbrace{P_{\text{électronique}} + P_{\text{atomique}}}_{P_{\text{induite}}} + P_{\text{orientation}} \quad (8)$$

La détermination de la polarisabilité par unité de volume à partir de la permittivité requiert la connaissance de la fonction $G(\epsilon_s)$ reliant le champ local au champ appliqué ; un certain nombre d'hypothèses sont alors nécessaires pour déterminer la fonction $G(\epsilon_s)$. Nous ne citerons ici que les deux plus importants résultats.

Lorsque les molécules du corps considéré ne sont que très peu polaires, ou dans le cas d'études effectuées sur des phases très peu denses (gaz ou solutions très diluées de molécules polaires dans un solvant non polaire), on utilise généralement l'expression du champ interne de LORENTZ, conduisant à la polarisabilité :

$$p = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \frac{3}{4 \pi} \quad (9)$$

Le raisonnement de LORENTZ est le suivant :

Considérons une sphère entourant le point A où le champ E^l est calculé, cette sphère ayant un rayon très grand par rapport aux distances intermoléculaires, le champ E^l agissant en A peut être considéré comme résultant de trois contributions différentes :

$$\vec{E}^l = \vec{E} + \vec{E}_1^l + \vec{E}_2^l$$

$\vec{E}$: champ externe appliqué à l'ensemble de l'échantillon

E_1^l : champ dû aux charges fictives réparties sur la surface de la sphère nécessaires pour maintenir le reste de l'échantillon dans le champ uniforme $\vec{E}$ si la sphère était une cavité vide ; donc $\vec{E}_1^l = \frac{4 \pi}{3} \vec{P}$ ($\vec{P}$ étant

défini par l'expression (1).

$\vec{E}_2'$: champ produit au centre de la sphère par les molécules situées à l'intérieur de cette sphère.

Compte tenu de (1) on a alors :

$$\vec{E}' = \frac{(\epsilon_s + 2)}{3} \vec{E} + \vec{E}_2' \quad (11)$$

LORENTZ considère que E_2' est nul, compte tenu de la symétrie parfaite à l'intérieur de la sphère et du rôle identique accordé à chacune des molécules contenues dans cette sphère.

La fonction $G(\epsilon_s)$ est donc, ici :

$$G(\epsilon_s) = \frac{\epsilon_s + 2}{3} \quad (12)$$

En reportant ce résultat dans l'expression (6) il vient :

$$P = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \cdot \frac{3}{4\pi} \quad (13)$$

Compte tenu de (5), (7) et (9) on obtient la formule classique de LORENTZ, utilisée par de très nombreux auteurs :

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{u_o^2}{3kT} \right) \quad (14)$$

Si l'on considère que le champ appliqué E est alternatif et de très haute fréquence, l'orientation des moments permanents ne peut plus avoir lieu et l'on peut écrire :

$$\vec{u} = \alpha \vec{E'}$$

On a donc, en reportant ce résultat dans les expressions précédentes :

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = \frac{4 \pi}{3} N \quad (16)$$

et l'on peut ainsi séparer les contributions des polarisations d'orientation et induite. Si ϵ_{∞} et ϵ_s représentent respectivement la valeur de la permittivité en très haute fréquence et à la fréquence nulle, on a :

$$P_{\text{orientation}} = \frac{3}{4 \pi} \left(\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} - \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \right) \quad (17)$$

Expérimentalement ces résultats sont assez bien vérifiés dans le cas de substances très faiblement polaires, dans des solutions faiblement concentrées de corps polaires dans des solvants non polaires ou dans des gaz. En solution concentrée ou pour des corps purs en phase liquide, ces expressions ne semblent pas, en général, représenter convenablement les résultats expérimentaux. Les interactions électriques entre dipôles ont, en effet, été négligées dans la théorie de LORENTZ, or, en phase condensée, il ne semble pas que l'on puisse toujours valablement les négliger.

En 1936 ONSAGER proposa un nouveau modèle dans lequel cette interaction entre dipôles apparaît par l'intermédiaire du "champ de réaction". Cet auteur considère que si une molécule possédant un moment $\vec{u}$ est entourée par d'autres molécules, son dipôle produit un champ qui polarise les particules voisines, lesquelles, à leur tour, produisent sur

le dipôle un champ de réaction $\vec{R} = f \vec{u}$, le coefficient f étant appelé facteur de réaction. Dans ces conditions, les calculs effectués d'abord par ONSAGER puis développés ensuite par différents auteurs, notamment par BÖTTCHER en 1951, conduisent à écrire :

$$\frac{(\epsilon_s - 1)(2\epsilon_s + 1)}{3\epsilon_s} = 4\pi N \left(\alpha^* + \frac{u_o^2}{3kT} \right) \quad (18)$$

où

$$\alpha^* = \alpha / (1 - f\alpha) \quad \text{et} \quad u_o^* = u_o / (1 - f\alpha) \quad (19)$$

ONSAGER considère que le champ produit par le dipôle considéré contribue à l'orientation des dipôles voisins, qui à leur tour, produisent un champ de réaction, par raison de symétrie ce champ n'oriente pas le dipôle considéré, mais donne naissance à une variation de la polarisation induite, d'où le terme $(1 - f\alpha)$ apparaissant dans les expressions (19); en adoptant l'hypothèse que le dipôle occupe complètement une sphère de rayon r et que le champ de réaction agit à l'intérieur de cette sphère, on obtient :

$$f = \frac{1}{r^3} \frac{2\epsilon_s - 2}{2\epsilon_s + 2} \quad (20)$$

$$\alpha = r^3 \frac{\epsilon_o - 1}{\epsilon_\infty + 1} \quad (21)$$

et en reportant ces expressions dans (18) :

$$\epsilon_s - 1 = 4\pi N \frac{u_o^2}{3kT} \frac{\epsilon_s (2\epsilon_s + 1)(\epsilon_\infty + 2)^2}{3(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)^2} + \frac{3\epsilon_s(\epsilon_\infty - 1)r^3}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \quad (22)$$

Cette théorie a permis aussi à **ONSAGER** de calculer la polarisation de solutions composées de m constituants, en supposant ces mélanges suffisamment homogènes pour que la permittivité locale (au voisinage de chaque espèce moléculaire) puisse être assimilée à la permittivité macroscopique du milieu.

Dans ces conditions, on peut écrire :

$$(\epsilon_s - 1) = \sum_{i=0}^n 4\pi N_i \left[\frac{\epsilon_s (2\epsilon_s + 1)(\epsilon_{\infty i} + 2)^2}{3(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty i})^2} \frac{u_{oi}^2}{3kT} + \frac{\epsilon_s (\epsilon_{\infty i} - 1) r_i^3}{2\epsilon_s + \epsilon_{\infty i}} \right] \quad (23)$$

ϵ_s : permittivité du mélange

N_i : nombre de molécules du constituant i , par unité de volume

$\epsilon_{\infty i}$: permittivité en très haute fréquence du constituant i pur

r_i : rayon du volume d'encombrement moléculaire moyen du constituant i

u_{oi} : moment dipolaire permanent des molécules du constituant i

Néanmoins ce modèle ne constitue toujours qu'une approximation, dans la mesure où ces calculs ne font pas intervenir les interactions éventuelles à courte distance ; c'est pourquoi de nombreux auteurs ont repris ces expressions pour tenter d'y introduire ces interactions.

Le résultat le plus souvent retenu est celui dû à **KIRKWOOD**. Cet auteur reprend le même formalisme que **ONSAGER** mais il introduit les associations dipolaires, c'est à dire la structure moléculaire de la substance étudiée, par l'intermédiaire d'un facteur g , appelé paramètre (ou facteur) de corrélation, qui apparaît dans les expressions (22) et

et (23) comme facteur multiplicatif sur u_o^2 (ou u_{oi}^2). En fait, on peut résumer l'idée de KIRKWOOD sous la forme suivante : statistiquement, dans la substance étudiée, si un certain nombre d'interactions entre dipôles voisins doivent être considérées, ces interactions se manifesteront par une diminution des moments dipolaires permanents et apparents. Le facteur de corrélation g dépend ainsi non seulement de la nature du corps considéré, mais aussi de la structure moléculaire dans l'état étudié, ainsi, pour une substance donnée, g variera avec la concentration si ce corps est en solution, mais aussi suivant la nature du solvant si l'on réalise plusieurs solutions dans des solvants différents.

Dans la théorie d'ONSAGER-KIRKWOOD on écrira donc, par exemple, l'expression (23) sous la forme :

$$\epsilon_s - 1 = \sum_{i=1}^n 4\pi N_i \left[\frac{\epsilon_s (2\epsilon_s + 1)(\epsilon_{\infty i} + 2)^2}{3(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty i})^2} \frac{u_{oi}^2 g_{im}}{3kT} + \frac{\epsilon_s (\epsilon_{\infty i} - 1)}{2\epsilon_s + \epsilon_{\infty i}} r^3 \right] \quad (24)$$

où g_{im} est le paramètre de corrélation du constituant i dans le mélange considéré.

CHAPITRE II

PERMITTIVITE STATIQUE DE MELANGES DE LIQUIDES POLAIRES

La permittivité statique étant intimement liée aux propriétés électriques des molécules, l'étude de cette permittivité et, plus précisément, de ses variations avec la concentration des constituants dans un mélange, doit donc constituer une méthode de choix pour obtenir des renseignements sur les interactions entre les diverses molécules présentes au sein du mélange. Mais pour interpréter convenablement les résultats expérimentaux obtenus il faut connaître les lois reliant la permittivité d'un mélange parfait (sans interactions) aux permittivités des constituants purs et aux concentrations.

L'expression d'ONSAGER-KIRKWOOD (1-24), rappelée ci-dessous, est généralement admise par la plupart des auteurs ; cependant, sous cette forme, elle est d'une utilisation délicate pour déterminer les interactions au sein des mélanges.

$$\epsilon_s - 1 = \sum_{i=1}^n 4 \pi N_i \left[\frac{\epsilon_s (2 \epsilon_s + 1) (\epsilon_{\infty i} + 2)^2}{3 (2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty i})^2} \frac{u_i^2 g_{im}}{3 k T} + \frac{\epsilon_s (\epsilon_{\infty i} - 1)}{2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty i}} r_i^3 \right] \quad (1)$$

DECROOCQ, en 1964, a utilisé cette expression dans le cas des mélanges isochores ; elle peut alors s'écrire :

$$\sum_{i=1}^n \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty i}}{2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty i}} Y_i = \sum_{i=1}^n 4 \pi N_i^! Y_i \frac{\epsilon_s (\epsilon_{\infty i} + 2)^2}{3 (2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty i})^2} \frac{u_i^2 g_{im}}{3 k T} \quad (2)$$

$$Y_i = \frac{4 \pi N_i r_i^3}{3} : \text{fraction en volume du constituant } i \text{ dans le mélange}$$

$N_i^!$: nombre de molécules par unité de volume dans le constituant i pur

Un mélange isochore de liquides polaires sera donc susceptible de présenter l'idéalité diélectrique, au sens de l'expression (1), dans la mesure où il satisfera (réellement ou par compensation) aux conditions suivantes :

a) le mélange est homogène, la permittivité locale est assimilable à la permittivité macroscopique et la répartition locale des espèces moléculaires est statistiquement identique à la composition globale.

b) il y a conservation au sein du mélange des propriétés moléculaires et intermoléculaires caractérisant chaque composé à l'état condensé (réellement ou par compensation). Cette hypothèse est exprimée par l'égalité :

$$u_{im}^2 g_{im} = u_i^2 g_i = \text{cte} \quad (3)$$

L'expression d'ONSAGER (1-22) pour un corps pur peut s'écrire aussi :

$$\frac{(2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty})(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{\epsilon_s} = 4 \pi N^! \frac{(\epsilon_{\infty} + 2)^2}{3} \frac{g u^2}{3 k T} \quad (4)$$

En reportant dans (2), compte tenu de (3), on peut écrire :

$$\sum_{i=1}^n \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty i}}{2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty i}} Y_i = \sum_{i=1}^n \frac{(\epsilon_{si} - \epsilon_{\infty i})(2 \epsilon_{si} + \epsilon_{\infty i}) Y_i \epsilon_s}{(2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty i})^2 \epsilon_{si}} \quad (5)$$

Si l'on pose :

$$\sum_{i=1}^n \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty i}}{2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty i}} Y_i = \frac{\epsilon_s - \overline{\epsilon_{\infty}}}{2 \epsilon_s + \overline{\epsilon_{\infty}}} \quad (6)$$

et

$$2 \epsilon_s + \epsilon_{\infty i} = k_i (2 \epsilon_s + \overline{\epsilon_{\infty}}) \quad (7)$$

où $\overline{\epsilon_{\infty}}$, définie par l'expression (6), représente la permittivité moyenne en haute fréquence, et où k_i défini par l'égalité (7), est un facteur multiplicatif, en général très voisin de l'unité. L'expression (5) s'écrit finalement :

$$\epsilon_s = \sum_{i=1}^n \epsilon_{si} \frac{Y_i}{k_i^2} + \left[\frac{\overline{\epsilon_{\infty}}}{2} - \sum_{i=1}^n \frac{\epsilon_{\infty i}}{2} \frac{Y_i}{k_i^2} \right] + \left[\frac{\overline{\epsilon_{\infty}}^2}{2 \epsilon_s} - \sum_{i=1}^n \frac{\epsilon_{\infty i}^2}{2 \epsilon_{si}} \frac{Y_i}{k_i^2} \right] \quad (8)$$

ϵ_s : permittivité statique du mélange

ϵ_{si} : permittivité statique du constituant i pur

$\epsilon_{\infty i}$: permittivité en très haute fréquence du constituant i pur

Y_i : fraction, en volume, du constituant i dans le mélange :

Dans le cas des mélanges binaires, lorsque les permittivités $\epsilon_{\infty 1}$ et $\epsilon_{\infty 2}$ des deux constituants, en très haute fréquence, sont voisines ou même égales (en général ϵ_{∞} est compris entre 1,9 et 2,6), l'expression (8) se simplifie et s'écrit :

$$\epsilon_s = \epsilon_{s1} Y_1 + \epsilon_{s2} Y_2 + \frac{\overline{\epsilon_{\infty}}^2}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{Y_1}{\epsilon_{s1}} - \frac{Y_2}{\epsilon_{s2}} \right) \quad (9)$$

soit :

$$\epsilon_s = \epsilon_{se} + \Delta \epsilon_e \quad (10)$$

où ϵ_{se} est la permittivité obtenue pour des variations linéaires des concentrations volumiques des constituants et $\Delta\epsilon_e$ un incrément négatif dont l'importance dépend essentiellement des valeurs relatives de ϵ_{s1} et ϵ_{s2} ; si ces permittivités sont voisines de 5 ou supérieures $\Delta\epsilon_e$ peut être négligé (à 0,5 % près).

D'autres tentatives ont été faites pour interpréter les variations de la permittivité statique des mélanges de liquides polaires. En particulier, en 1964, BARRIOL et WEISSBECKER, reprenant le modèle d'ONSAGER dans le cas des mélanges isochores, ont admis que pour ceux-ci, comme pour les corps purs, l'expression de CLAUSIUS-MOSOTTI (1-9) doit-être retrouvée lorsque la contribution des dipôles permanents à la permittivité disparaît, ce qui est le cas lorsqu'on opère en très haute fréquence. Cette hypothèse, il faut le souligner, avait été faite par ONSAGER dans le cas des corps purs pour exprimer le facteur de champ de réaction. Dans ces conditions, BARRIOL et WEISSBECKER déterminent le facteur $(1 - f_i \alpha_i)$ qui est alors le même pour tous les constituants du mélange :

$$\frac{(\epsilon_s - 2\epsilon_\infty + 1)}{3\epsilon_s} = 4\pi \sum_{i=1}^n N_i \frac{\alpha_i}{1 - f_i \alpha_i} + \frac{u_i^2}{3kT(1 - f_i \alpha_i)} \quad (11)$$

$$\frac{(\epsilon_\infty - 1)(2\epsilon_\infty + 1)}{3\epsilon_\infty} = 4\pi \sum_{i=1}^n N_i \left(\frac{\alpha_i}{1 - f_i \alpha_i} \right) \quad (12)$$

et l'on doit retrouver :

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^n N_i \alpha_i \quad (13)$$

Ces auteurs obtiennent donc finalement :

$$\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi}{9kT} \sum_{i=1}^n N_i u_i^2 \quad (14)$$

avec :

$$\frac{(\epsilon_{si} - \epsilon_{\infty i})(2\epsilon_{si} + \epsilon_{\infty i})}{\epsilon_{si}(\epsilon_{\infty i} + 2)^2} = \frac{4\pi}{9kT} N_i u_i^2 \quad (15)$$

et proposent de calculer la permittivité du mélange aux fréquences très grandes (ϵ_∞) par l'intermédiaire de l'expression de BOTTCHEER :

$$\epsilon_\infty = h_i \epsilon_{\infty i} \quad (16)$$

h_i désignant le volume partiel du constituant i

Ces deux exemples de travaux concernant la permittivité statique des mélanges de substances polaires montrent bien la complexité de telles études, parce que la loi de variation de la permittivité du soluté est une fonction assez complexe des concentrations et des permittivités des corps purs et surtout parce qu'il faut admettre l'hypothèse suivant laquelle il y a conservation au sein du mélange de la structure moléculaire des corps (c'est à dire des propriétés moléculaires et intermoléculaires à courtes distances). Il apparaît donc que l'étude de la permittivité statique des mélanges pourra, dans de nombreux cas, se compliquer notablement, non seulement par la possibilité d'associations entre molécules des différents constituant, mais aussi du fait de modification de la structure moléculaire de certains des constituants du mélange.

Etude expérimentale de la permittivité statique des mélanges binaires

Deux auteurs ont publié des résultats concernant des mélanges binaires de liquides polaires : OSPINOV , en 1961, et DECROOCQ en 1964. OSPINOV présente une étude concernant vingt trois mélanges binaires de liquides polaires, étudiés à des températures voisines de l'ambiante. Cet auteur constate que ces mélanges peuvent être classés en trois groupes. Le premier est constitué par les mélanges dont les variations de la permittivité statique, en fonction de la concentration molaire d'un des constituants, est linéaire ; ces mélanges sont obtenus à partir de liquides dont les molécules ont des moments dipolaires voisins. Le deuxième groupe est constitué par des mélanges dont les variations de la permittivité statique en fonction de la concentration molaire, présente une déviation négative par rapport à une loi linéaire ; ils sont obtenus à partir de liquides dont les molécules ont des moments dipolaires différents. Enfin, le troisième groupe est constitué par des mélanges dont les variations de la permittivité statique en fonction de la concentration molaire, présente une déviation positive par rapport à une loi linéaire ; dans ce dernier cas les valeurs du moment dipolaire des molécules des constituants sont soit voisines, soit très éloignées, et ne peuvent donc pas constituer un critère de choix.

DECROOCQ présente les résultats expérimentaux relatifs à l'étude de deux cents mélanges binaires de liquides polaires ; il

résume l'ensemble de ses résultats de la façon suivante : "Les solutions présentant des variations linéaires (à 1 % près) de la permittivité statique en fonction de la concentration volumique d'un des constituants, se comportent par ailleurs, quant à leurs propriétés physiques et physico-chimiques, comme des mélanges "parfaits" ; par contre, les mélanges ne vérifiant pas une loi de variation linéaire présentent , en général, des anomalies quant à certaines de leurs propriétés physiques ou physico-chimiques".

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus au cours de ce travail sont représentés sur les figures 1 à 10 sur lesquelles nous avons porté les variations de la permittivité statique en fonction de la concentration molaire et en fonction de la concentration volumique . Nous y avons joint un certain nombre de résultats trouvés dans la littérature (figure 11 à 15). Soulignons que dans la plupart des mesures expérimentales effectuées, à basse température, par différents auteurs (et par nous-même) pour étudier la relaxation diélectrique de mélanges de liquides polaires ; on ne peut obtenir la valeur de la permittivité statique, car sa détermination nécessiterait d'effectuer des mesures en très basses fréquences (quelques hertz ou quelques dixièmes de hertz), bande dans laquelle nous ne disposons pas encore d'appareillage assez précis.

L'étude de l'ensemble de ces résultats permet de constater qu'il est extrêmement délicat de formuler des conclusions générales qui ne risquent pas d'être démenties par des résultats expérimentaux par-

ticuliers. Aussi peut-on penser que des variations de la permittivité statique linéaires en fonction de la concentration volumique, devraient définir des mélanges dont la polarisation est convenablement décrite par les expressions d'ONSAGER-KIRKWOOD et pour lesquels, comme nous l'avons souligné, le facteur gu^2 reste constant, c'est à dire des mélanges dans lesquels les éléments conservent probablement leur individualité.

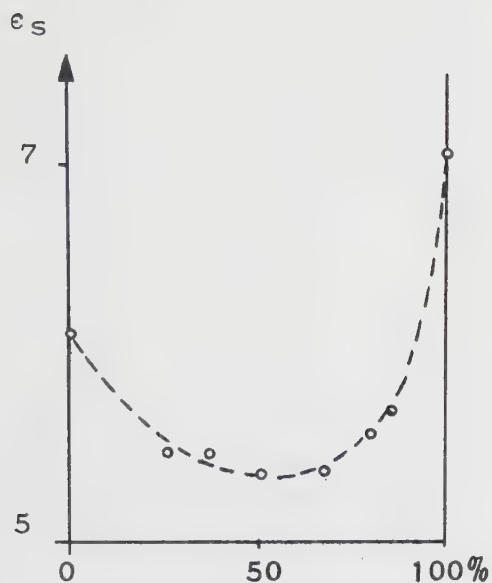


Fig. 1 Permittivité statique, à 25°C, en fonction des concentrations molaires, de l'Ethyl-2-Hexanol-1 dans le Bromure d'Isoamyle

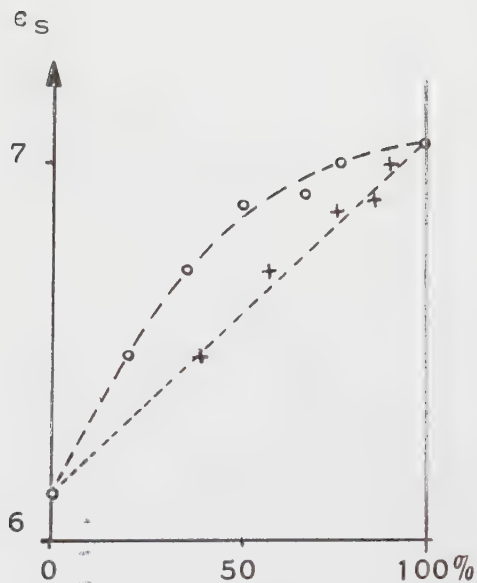


Fig. 2 Permittivité statique, à 25°C, en fonction des concentrations molaires (o) et volumiques (+), du Tricresylphosphate dans le Bromure d'Isoamyle

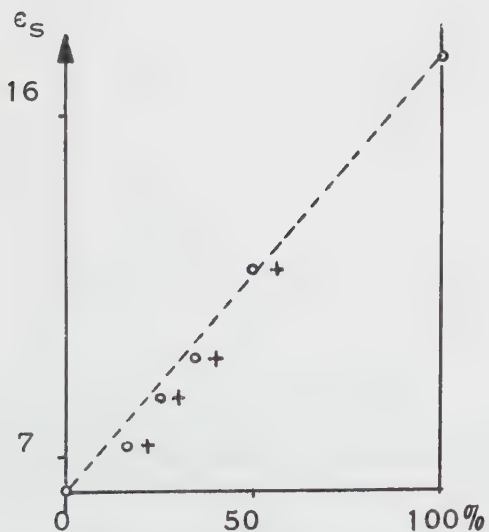


Fig. 3 Permittivité statique, à 25°C, en fonction des concentrations molaires (o) et volumiques (+) du 3-Méthyl-Heptanediol-2-4 dans le Bromure d'Isoamyle

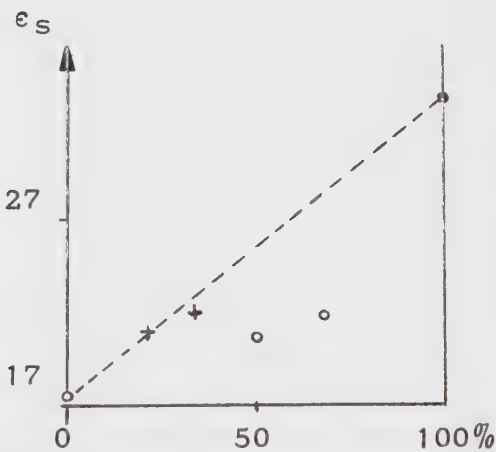


Fig. 4 Permittivité statique, à 25°C, en fonction des concentrations molaires (o) et volumiques (+) du Méthanol dans le 3-Méthyl-Heptanediol-2-4

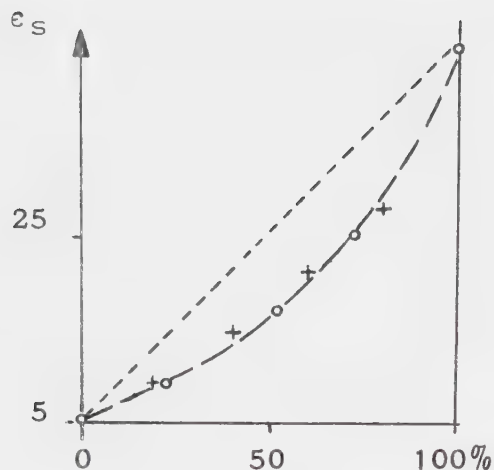


Fig. 5 Permittivité statique, à 25°C, en fonction de la concentration volumique de Nitrobenzène dans le Chlorobenzène, ce travail (o), mesures de DECROOCQ (+)

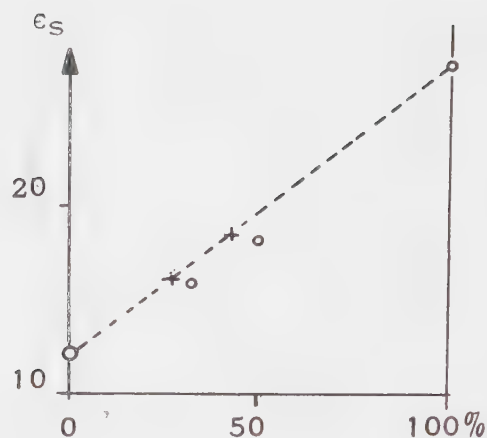


Fig. 6 Permittivité statique, à 25°C, en fonction des concentrations molaire (o) et volumique (+) de 4-Chloro-3-Nitrotoluène dans le Citral

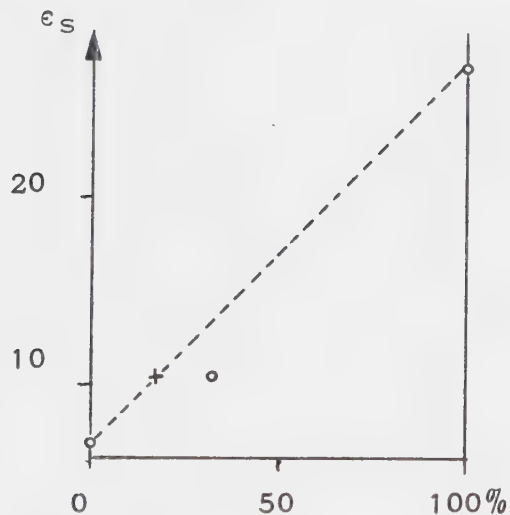


Fig. 7 Permittivité statique, à 25°C, en fonction des concentrations molaire (o) et volumique (+) de 4-Chloro-3-Nitrotoluène dans le Tricresylphosphate

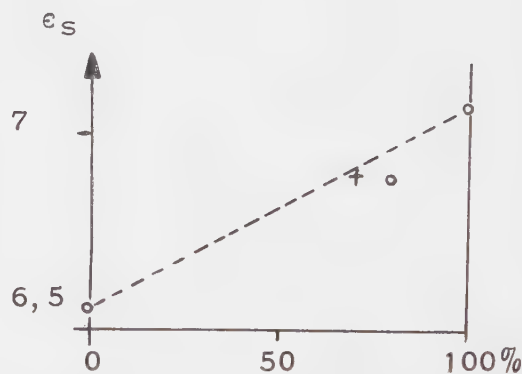


Fig. 8 Permittivité statique, à 25°C, en fonction des concentrations molaire (o) et volumique (+) de l'Ethyl-2-Hexanol-1 dans le Dibutylphthalate

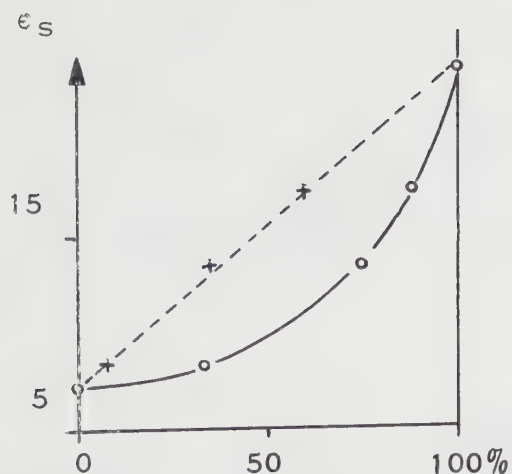


Fig. 9 Permittivité statique, à 25°C, en fonction des concentrations molaire (o) et volumique (+) de l'Ethanol dans le Tricresylphosphate

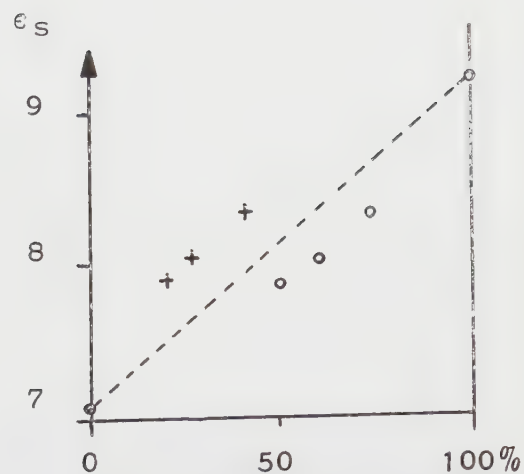


Fig. 10 Permittivité statique, à 25°C, en fonction des concentrations molaire (o) et volumique (+) de Bromo-Ethane dans le Tricresylphosphate

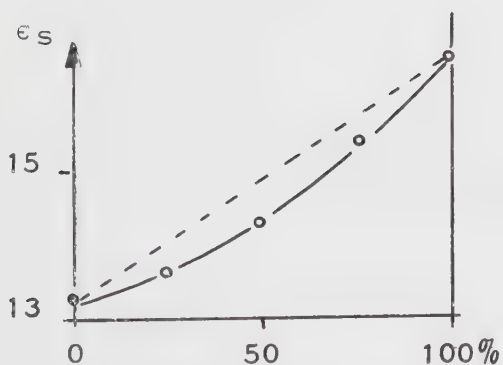


Fig. 11 Permittivité statique, à 25°C, en fonction de la concentration molaire de Cyclohexanol dans l'Alcool Benzilique (résultats de BOS)

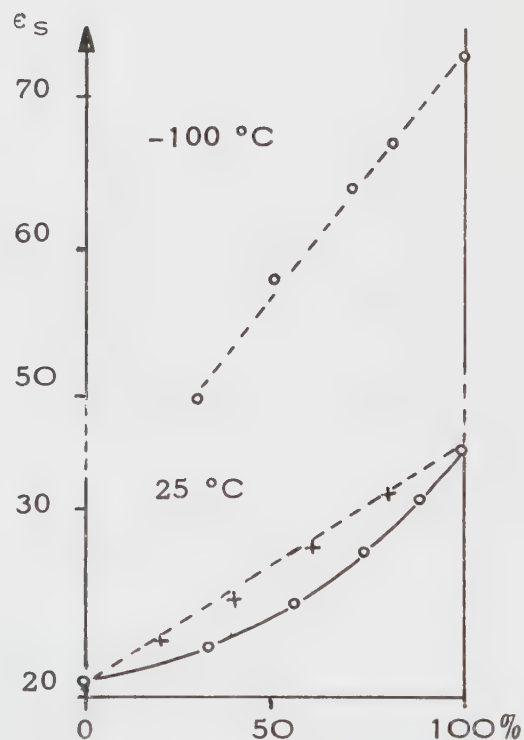


Fig. 12 Permittivité statique en fonction des concentrations molaire (o) et volumique (+) de Methanol dans le Propanol (à 25°C mesures de DECROOCQ et à -100°C mesures de DENNEY)

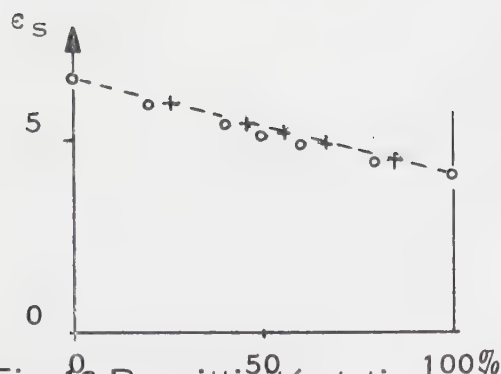


Fig. 13 Permittivité statique, à 25°C, en fonction des concentrations molaire (o) et volumique (+) de Piperidine dans l'Acétate de Methylé (mesures d'OSPINOV)

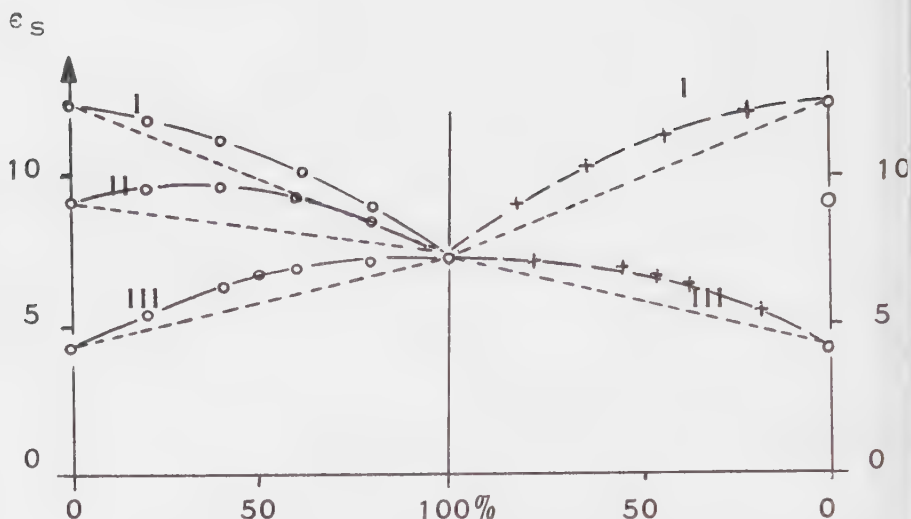


Fig. 14 Permittivité statique, à 20°C, en fonction des concentrations molaire (o) et volumique (+) de l'Aniline dans la Pyridine (I), la Quinoline (II) et l'Ether Diéthylique (III) (mesures d'OSPINOV)

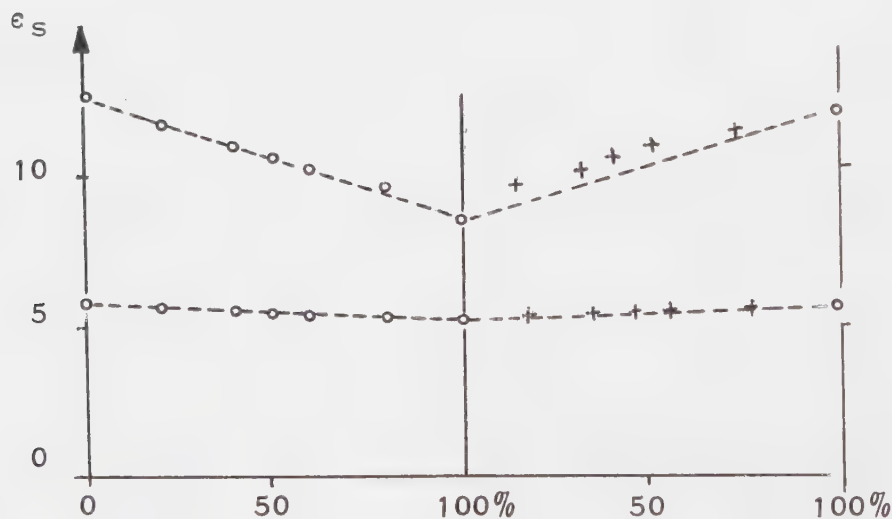


Fig. 15 Permittivité statique, à 20°C, en fonction des concentrations molaire (o) et volumique (+) de Quinoline dans la Pyridine et de Diméthylaniline dans le Chlorobenzène

CHAPITRE III

PERMITTIVITE EN CHAMP ALTERNATIF RELAXATION DIELECTRIQUE

L'orientation du moment dipolaire des molécules soumises à un champ électrique alternatif ne se fait pas instantanément et lorsque la période du champ appliqué est du même ordre de grandeur que le temps d'orientation des molécules, il existe un déphasage entre la polarisation et le champ appliqué. Ce déphasage se traduit par l'apparition de "pertes diélectriques". En régime harmonique, on peut alors exprimer la polarisation et la permittivité sous forme complexe :

$$P^*(\omega) = P_i + (P_s - P_i) F(j\omega) \quad (1)$$

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) H(j\omega) \quad (2)$$

P_s et P_i désignant respectivement les valeurs de la polarisation en champ de fréquence nulle et en très haute fréquence (polarisation induite). ϵ_s et ϵ_∞ désignant de même les valeurs de la permittivité en continu et en très haute fréquence ($\epsilon_\infty = n^2$).

Une approche phénoménologique permet d'atteindre la fonction $H(j\omega)$ dans les cas les plus simples.

Si un champ $E(u)$ est appliqué à l'instant u , pendant un intervalle de temps du , l'effet de $E(u)$ se fait encore sentir sur le matériau, pour $t > u + du$, par une certaine "persistance de polarisation". En effet les

dipôles partiellement orientés sous l'action du champ appliqué se désorientent par agitation thermique notamment, mais ce phénomène ne peut avoir lieu instantanément. Le déplacement électrique $\vec{D}$ résultant de la polarisation persiste donc au temps $t > u + du$, mais disparaît graduellement et l'on peut écrire :

$$D(t - u) = E(u) B(t - u) du, \text{ pour } t > u + du \quad (3)$$

$B(t - u)$ désignant une fonction décroissante tendant vers zéro lorsque t tend vers l'infini.

Le déplacement $\vec{D}$ comprend, en outre, une partie provenant du champ immédiatement appliqué. On peut donc écrire :

$$D(t - u) = A E(u) + B(0) E(u), \text{ pour } u < t < u + du \quad (4)$$

Finalement le déplacement électrique $D(t)$ à l'instant t est donné par :

$$D(t) = A E(t) + \int_{-\infty}^t E(u) B(t - u) du \quad (5)$$

En posant :

$$D(t) = \epsilon^* \epsilon_0 E(t) \quad (6)$$

on obtient, dans le cas où le champ appliqué est sinusoïdal, après un changement de variable ($x = t - u$)

$$\epsilon^* = a + \int_0^{\infty} B(x) e^{-j\omega x} dx$$

Pour déterminer la fonction $H(j\omega)$ de l'expression (2) il faut donc adopter une fonction $B(x)$ particulière, qui caractérise l'"inertie de polarisation". La fonction la plus simple pouvant représenter convenablement

ce type de phénomène est la fonction exponentielle. Posons donc :

$$B(x) = B e^{-t/\tau} \quad (8)$$

et, dans ce cas, on a :

$$\epsilon^* = a + \frac{B \tau}{1 + j \omega \tau} \quad (9)$$

Si l'on pose, pour retrouver l'expression (2)

$$\epsilon^* = \epsilon_s, \text{ pour } \omega = 0$$

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty, \text{ pour } \omega = \infty$$

on a alors :

$$H(j\omega) = \frac{1}{1 + j \omega \tau} \quad (10)$$

où τ est le temps de relaxation du phénomène.

DEBYE, en 1929, a calculé les variations de la permittivité en fonction de la fréquence, pour un matériau diélectrique polaire, à partir d'un modèle moléculaire simplifié : les molécules sont supposées toutes identiques, rigides, possédant un moment permanent et assimilées à des sphères de rayon a , plongées dans un milieu homogène caractérisé par sa viscosité macroscopique η ; elles s'orientent sous l'action du champ alternatif appliqué, le champ local agissant étant le champ de LORENTZ ; enfin, elles sont soumises à l'agitation thermique qui a pour effet de les désorienter.

DEBYE a montré que, dans ces conditions, la permittivité complexe varie avec la pulsation du champ électrique appliqué et a pour expression :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})(1 + j\omega\tau)^{-1} \quad (11)$$

avec $\tau'/\tau = (\epsilon_s + 2) / (\epsilon_{\infty} + 2)$ et $\tau = 4\pi\eta a^3 / 3kT$

τ et τ' désignant respectivement le temps de relaxation moléculaire des dipôles et le temps de relaxation macroscopique observé.

Si la théorie de DEBYE rend compte convenablement des phénomènes observés en phase gazeuse ou en solution très diluée, pour des molécules faiblement asymétriques, relativement "globulaires" (donc raisonnablement assimilables à des sphères) et assez grosses par rapport aux molécules de solvant, elle explique mal, par contre, les résultats expérimentaux obtenus en milieu condensé.

Différentes théories et différentes formes empiriques de la fonction $H(j\omega)$ ont été proposées, mais chacune d'elles ne rend compte que d'un phénomène observé ou d'une forme particulière de résultats expérimentaux obtenus.

Propriétés mathématiques de la relaxation

De façon générale, la permittivité complexe associée à des substances polaires est obtenue expérimentalement à partir de mesures électriques (effectuées à l'aide de ponts ou résultant de l'étude de la propagation d'ondes électromagnétiques dans le milieu). En dehors de quelques travaux où les auteurs recherchaient des phénomènes de saturation ou de non linéarité, $\epsilon^*(\omega)$ apparaît donc comme la réponse du milieu, en fonction de la fréquence, à une excitation électrique sinusoïdale ; ces matériaux se présentent donc comme des systèmes linéaires

réagissant à une excitation. Les équations et transformations relatives aux systèmes linéaires peuvent donc être employées pour étudier le processus. Or les systèmes linéaires sont complètement décrits par une superposition d'états. La réponse, en fonction du temps, d'un système linéaire soumis à une excitation $E(t)$, nulle avant l'instant initial, peut être obtenue à partir de la réponse impulsionnelle $B(t)$ (réponse du système à une impulsion de DIRAC) sous la forme :

$$R(t) = \int_0^t E(u) B(t - u) du \quad (12)$$

La réponse $R(t)$ peut aussi être obtenue à partir de la réponse indicielle $A(t)$ (réponse à une excitation échelon unité $U(t)$) ; on a alors :

$$R(t) = \frac{d}{dt} \int_0^t E(u) A(t - u) du$$

En utilisant le formalisme de la transformation de LAPLACE

en posant :

$$\ddot{f}(s) = \int_0^\infty f(t) e^{-st} dt$$

on a alors :

$$\ddot{R}(s) = \ddot{E}(s) \ddot{B}(s)$$

$$\ddot{R}(s) = s \ddot{E}(s) A(s)$$

et si l'on pose

$$\hat{f}(\omega) = \int_0^\infty f(t) e^{-j\omega t} dt$$

$\hat{f}(\omega)$ est la transformée de FOURIER monolatérale (c'est à dire définie sur $(0, +\infty)$ et non sur $(-\infty, +\infty)$). C'est aussi la transformée de LAPLACE d'argument imaginaire ce qui permet ainsi de passer rapidement de $\ddot{f}(s)$ à

$\hat{f}(\omega)$.

On a donc :

$$\hat{R}(\omega) = \hat{E}(\omega) \hat{B}(\omega) \quad (14)$$

$$\hat{R}(\omega) = \omega \hat{E}(\omega) \hat{A}(\omega) \quad (15)$$

donc :

$$B(t) = A_0 \delta(t) + \frac{d}{dt} A(t) \quad (16)$$

Dans de nombreux cas on utilise une fonction décroissante du temps $F(t)$ que l'on définit, compte tenu des expressions écrites ci-dessus, par :

$$A(t) = 1 - F(t) \quad (17)$$

$F(t)$ apparaît ainsi comme la réponse du système lorsque l'excitation constante est coupée ; c'est donc une réponse de même nature que $A(t)$ (figure 16)

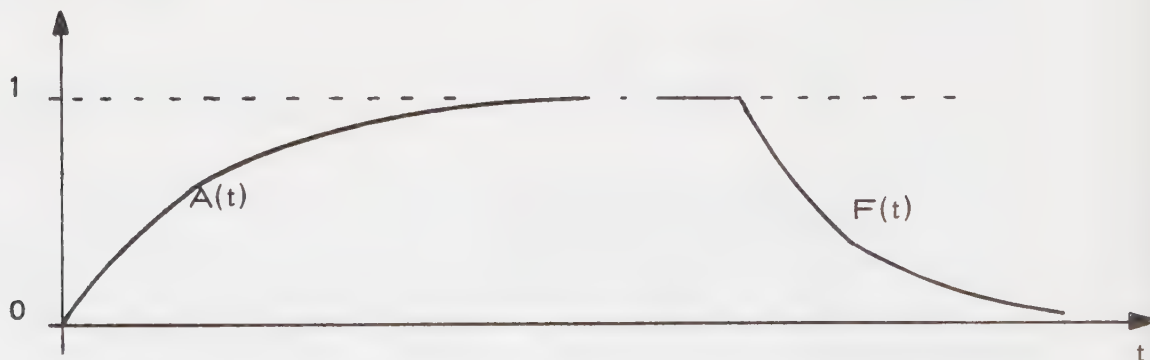


Figure 16

On pourra donc écrire :

$$B(t) = A_0 \delta(t) - \dot{F}(t) \quad , \quad \text{avec} \quad \dot{F}(t) = \frac{d}{dt} F(t) \quad (18)$$

Il est aisé de constater que dans le cas de l'étude des diélectriques, l'excitation $E(t)$ est le champ électrique appliqué. $R(t)$ est alors la réponse à l'excitation, c'est à dire le déplacement électrique ; $B(\omega)$ apparait donc comme étant la permittivité complexe $\epsilon^*(\omega)$.

Le modèle proposé par DEBYE revient finalement à considérer que la polarisation décroît exponentiellement lorsqu'on coupe le champ appliqué.

$$P(t) = P_s e^{-t/\tau} \quad (18)$$

Dans le formalisme rappelé ci-dessus, concernant la réponse des systèmes linéaires, on a donc :

$$F(t) = e^{-t/\tau} \text{ soit } B(t) = 1/\tau e^{-t/\tau} \quad (20)$$

La transformée de FOURIER de $B(t)$ est donc :

$$\hat{B}(\omega) = \frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = H(j\omega)$$

Il faut remarquer que nous trouvons ces expressions si nous avons normalisé la réponse $F(t)$; dans le cas contraire nous aurions écrit :

$$F(t) = A e^{-t/\tau}$$

$$B(t) = A_0 \delta(t) + A/\tau e^{-t/\tau}$$

$$\hat{B}(\omega) = A_0 + A \frac{1}{1 + j\omega\tau}$$

A_0 représente la réponse instantanée à un échelon de tension d'amplitude unité ; donc, ici : $A_0 = \epsilon_\infty$

$A_0 + A$ représente la réponse à une excitation continue d'amplitude unité ; donc ici : $A_0 + A = \epsilon_s$

Distribution de temps de relaxation

Lorsque la réponse impulsionnelle est plus compliquée, on introduit une distribution de temps de relaxation qui est une fonction de répartition ou, en d'autres termes, une densité de probabilité de ces temps.

La réponse impulsionnelle complète se présente alors comme la moyenne de réponses élémentaires, par rapport à cette distribution.

$$B(t) \text{ élémentaire} = B(t)_{el} = 1/\tau e^{-t/\tau} \quad (21)$$

$$B(t) \text{ complète} = B(t)_c = \int_0^{\infty} B(t, \tau)_{el} g(\tau) d\tau \quad (22)$$

$$\text{avec } \int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = 1$$

Par conséquent, compte tenu des résultats précédents :

$$\hat{B}(\omega) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} 1/\tau e^{-t/\tau} g(\tau) d\tau e^{-j\omega t} dt \quad (23)$$

$$\hat{B}(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (24)$$

Si l'on pose :

$$\tau = 1/a \quad \text{et} \quad K(a) = 1/a g(1/a) \quad (25)$$

on obtient donc ainsi :

$$\ddot{B}(s) = \int_0^{\infty} \frac{K(a)}{a + s} da$$

$\ddot{B}(s)$ est donc relié à la fonction $K(a)$ par une transformation qui est le produit de deux transformations de LAPLACE successives.

Donc à partir de $B(t)_c$ on peut obtenir $g(\tau)$ et $\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty}$

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \hat{B}(\omega), \quad \text{avec} \quad \hat{B}(\omega) = \mathcal{F}[B(t)]$$

$$\tau g(\tau) = 1/a g(1/a) = \mathcal{L}^-[B(s)]$$

$\mathcal{F}$ et $\mathcal{L}^-$ désignant la transformation de FOURIER monolatérale ($\mathcal{F}$) et l'inverse de la transformation de LAPLACE ($\mathcal{L}^-$).

Distribution de temps de relaxation et représentation analytiques des variations de la permittivité complexe

Le formalisme présenté ci-dessus permet de justifier l'utilisation par de nombreux auteurs des fonctions de distribution associées à un certain nombre de résultats expérimentaux. Ainsi l'on peut déterminer les distributions correspondant aux fonctions analytiques les plus courantes qui représentent convenablement un certain nombre de résultats expérimentaux.

Arcs de cercle de COLE et COLE. En 1941, COLE (R.H.) et COLE (K.S.) ont montré qu'un certain nombre de résultats expérimentaux étaient convenablement représentés par l'expression :

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad \text{avec} \quad 0 < \alpha < 1 \quad (27)$$

On peut alors associer à ces variations de la permittivité complexe la fonction de distribution de temps de relaxation.

$$g(\tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \alpha \pi}{\text{ch}[(1-\alpha) \text{Log} \tau_0/\tau] - \cos \alpha \pi}$$

En 1951, DAVIDSON et COLE ont montré qu'un certain nombre d'autres résultats expérimentaux étaient convenablement représentés par l'expression :

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \frac{1}{(1 + j \omega \tau_0)^{\beta}} \quad \text{avec } 0 < \beta < 1 \quad (29)$$

à laquelle correspond la fonction de distribution de temps de relaxation

$$g(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau^{(\beta-1)}}{(\tau_0 - \tau)^{\beta}} \sin(\beta \pi) \quad (30)$$

Dans d'autre cas, divers auteurs ont introduit des modèles comprenant des distributions de temps de relaxation puis en ont déduit les variations de la permittivité complexe associée.

Par exemple, FROHLICH, en 1949, a considéré un modèle basé sur la généralisation des sauts de barrières de potentiel, en introduisant une distribution dans les hauteurs des barrières, distribuées uniformément entre E_0 et $E_0 + V$. En utilisant les résultats présentés par EYRING en 1941, et suivant lesquels à une barrière de potentiel E est associé un temps de relaxation

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT} \quad (31)$$

on peut donc associer à la distribution de temps de relaxation considérée la réponse impulsionnelle :

$$B(t) = \frac{e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2}}{t}$$

où τ_1 et τ_2 sont les temps de relaxation correspondant respectivement

aux barrières E_0 et $E_0 + V$. On en tire :

$$\hat{B}(\omega) = \text{Log} \left(\frac{j\omega + 1/\tau_1}{j\omega + 1/\tau_2} \right) \quad (33)$$

La figure 17 représente les variations de la permittivité complexe décrites par ces trois expressions et par celle de DEBYE.

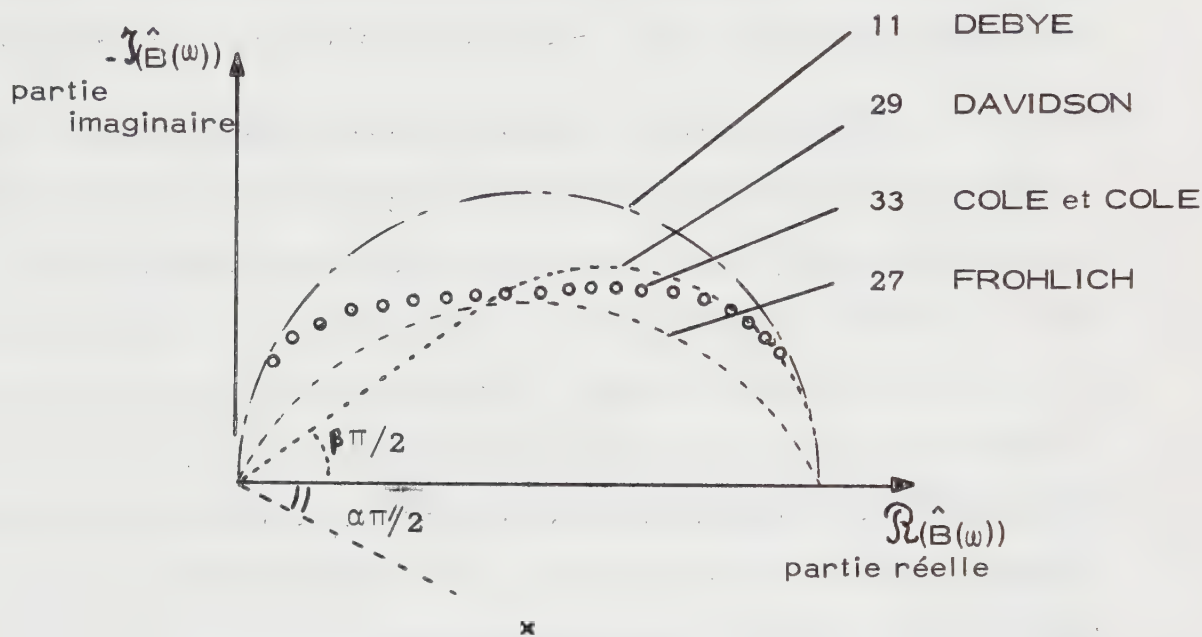


Figure 17

Représentation dans le plan complexe des fonctions $\hat{B}(\omega)$ correspondant aux expressions (11), (27), (29) et (33)

Relaxation et processus coopératif

Le formalisme rappelé ci-dessus permet d'introduire directement dans la détermination de la permittivité complexe les notions de processus irréversibles ou de fonction de corrélation des dipôles présents dans le

corps polaire. En effet, la fonction $B(t)$ est la réponse macroscopique du système à une impulsion c'est donc, dans la théorie des processus irréversibles, la fonction de corrélation macroscopique, ou plus exactement sa moitié droite (pour $t > 0$, la fonction de corrélation étant une fonction paire).

GLARUM, en 1960, proposa un modèle basé sur la théorie de KUBO (1957) et en 1965 COLE montra que la plupart des résultats antérieurs se réduisaient, en fait, à des cas particuliers de cette théorie.

GLARUM traite la relaxation diélectrique en termes de fonction de corrélation des dipôles, ce qui permet notamment de retrouver un modèle déjà proposé antérieurement et selon lequel, dans certaines phases condensées, on observait un temps de relaxation macroscopique ne provenant pas de l'orientation de dipôles mais de temps de vie ou de durée de réarrangement de complexes moléculaires, de "groupes" ou "d'agrégats locaux" pouvant contenir un nombre de molécules allant de quelques unités à quelques centaines, les molécules étant fortement orientées ou liées à l'intérieur de chaque groupe.

Si une sphère macroscopique de volume V contenant N molécules i ayant un moment dipolaire μ_i et un moment induit $e r_i$ (moment d'un oscillateur harmonique provenant du déplacement de charges), est placée dans un champ uniforme dépendant du temps $E_0(t)$, la polarisation macroscopique $P(t)$ est donc obtenue en calculant la valeur moyenne de la projection de l'ensemble des moments parallèlement au champ appliqué, selon une fonction de distribution dépendante du temps $k(t)$:

$$P(t) = 4 \pi V^{-1} \left\langle \sum_i (\mu_i + e r_i), e_k(t) \right\rangle = 4 \pi V^{-1} \langle M, e_k(t) \rangle \quad (34)$$

L'effet du déplacement r_i peut se simplifier en prenant les valeurs à l'équilibre et les fluctuations autour de ces valeurs ; dans de nombreux cas ces fluctuations peuvent être négligées et l'on remplace alors le terme $e r_i$ par $p E_0(t)$ où p désigne la polarisabilité des molécules.

Si toutes les molécules sont équivalentes et en utilisant alors les résultats établis par KUBO permettant d'exprimer $k(t)$ en termes de perturbations, dues au champ appliqué, à la fonction k_0 déterminant la répartition pour le champ $E_0(t=0)$, on peut alors écrire :

$$P(t) = \frac{4 \pi N p E_0(t)}{V} - \frac{4 \pi N}{3 k T V} \left\langle \mu_i(0), \mu(0) k_0 \right\rangle \int_{-\infty}^t E(u) \dot{F}(t-u) du \quad (35)$$

où

$$F(t) = \left\langle \mu_i(0), M(t) k_0 \right\rangle / \left\langle \mu_i(0), M(0) k_0 \right\rangle \quad (36)$$

Dans ces expressions $\mu_i(0)$ désigne le moment permanent de la molécule i à l'instant (arbitraire) $t = 0$.

La théorie proposée par KIRKWOOD, en 1939, permet alors de séparer $M(t)$ de μ_i , en effet, à courtes et à longues distances. Si l'on considère une petite sphère entourant la région i de moment $m(t)$, juste assez grande pour que le reste de l'échantillon présente un moment $X(t) = M(t) - m(t)$ différent de $M(t)$ (donc juste assez grande pour que si $m(t)$ varie seul $P(t)$ varie aussi), à l'équilibre on peut écrire :

$$\left\langle \mu_i(0), X(0) k_0 \right\rangle = A \left\langle \mu_i(0), m(0) k_0 \right\rangle \quad (37)$$

où A désigne une fonction de ϵ_s : par exemple, dans la théorie de KIRKWOOD $A = 2(\epsilon_s - 1)^2 / (2\epsilon_s + 1)(\epsilon_s + 2)$; A traduit donc la corrélation

entre dipôles.

En utilisant la fonction macroscopique $B(t)$ et le théorème de superposition pour calculer la corrélation moyenne entre $X(t)$ et $m(t)$ on obtient :

$$F(t) = f(t) + A \int_{-\infty}^t f(u) \dot{F}(t-u) du \quad (38)$$

$$\text{avec } f(t) = \langle \mu_i(o), m(t) k_o \rangle / \langle \mu_i(o), m(o) k_o \rangle \quad (39)$$

Compte tenu de l'expression (34) de $P(t)$, la polarisation est donc reliée à la fonction de corrélation microscopique $f(t)$ quelle que soit la forme de $f(t)$ et de $E(t)$.

Dans le cas usuel où les champs appliqués sont sinusoïdaux et compte tenu de la définition de la permittivité, il vient :

$$\epsilon^*(\omega) - 1 = P(t) / E^1 e^{j\omega t} \quad (40)$$

où $E^1 e^{j\omega t}$ est le champ extérieur $E^1(t)$ appliqué.

Si l'on admet que $E^1(t)$ est relié au champ local $E(t)$ par I-13 on a :

$$E^1 e^{j\omega t} = 3 E e^{j\omega t} / (\epsilon^* + 2) \quad (41)$$

et compte tenu de ce qui précède :

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = \frac{4 \pi N P}{3 V} \quad (42)$$

On en déduit :

$$\hat{B}(\omega) = \left[1 + a \left[(\mathcal{F}(-\dot{F}))^{-1} - 1 \right] \right]^{-1} \quad (43)$$

avec

$$a = (\epsilon_s + 2) / (\epsilon_\infty + 2) \quad (44)$$

et compte tenu de (38)

$$\hat{\mathcal{F}}(-\dot{f}) = \mathcal{F}(-\dot{f}) / [(1 - A) + A \hat{\mathcal{F}}(-\dot{f})] \quad (45)$$

En reportant dans (43) :

$$\hat{B}(\omega) = \left[1 + B [(\mathcal{F}(-\dot{f}))^{-1} - 1] \right]^{-1} \quad (46)$$

Cette théorie permet donc une bonne approche des phénomènes réels, mais elle reste d'un emploi difficile car l'expression de la fonction $f(t)$ ne peut être déterminée que dans des cas très particuliers ; néanmoins elle est très satisfaisante dans la mesure où, comme l'a montré COLE en 1962, la plupart des résultats antérieurs peuvent se déduire de cette théorie comme des cas particuliers d'utilisation et d'approximation.

Application de la théorie des fonctions de corrélation

En application de cette théorie GLARUM, en 1960, a proposé un modèle pour tenter d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus pour le Bromure d'Isoamyle.

Ce corps présente, en effet, surtout en basse température, des variations de permittivité complexe, avec la fréquence, convenablement représentées par l'expression de DAVIDSON. Suivant une première explication proposée, il existerait au sein du liquide deux mécanismes en présence : d'une part, un phénomène caractérisé par un temps de relaxation unique, d'autre part une distribution de temps de relaxation liée à une distribution des paramètres de diffusion-rotation ou de barrière de potentiel

mais cette interprétation est difficilement conciliable avec les variations observées avec la température. GLARUM conclut donc que ces formes de courbes ne sont pas dues à une distribution des paramètres moléculaires, mais qu'elles résultent d'un processus de relaxation coopératif. Les molécules ne relaxent pas indépendamment les unes des autres ; le mouvement d'une molécule dépend, à un certain degré, de celui de ses voisines. D'autre part, l'origine de ces interactions ne devrait pas être dipolaire, car DENNEY a montré, en 1959, que l'on obtenait aussi des résultats semblables dans le cas de solutions relativement diluées d'halogénures d'alkyles.

GLARUM propose donc un modèle de "diffusion de défauts" pour expliquer la forme des courbes obtenues, les hypothèses étant alors les suivantes :

- Chaque dipôle est supposé pouvoir s'orienter, sous l'action d'un champ électrique appliqué, avec un temps de relaxation bien défini.
- Un certain nombre de défauts sont présents dans la substance ; leur mouvement est convenablement décrit par les équations de diffusion ; lorsqu'un défaut atteint un dipôle, celui-ci relaxe complètement et instantanément.

On peut donc utiliser ici directement les résultats précédents dans lesquels il faut exprimer la fonction $f(t)$ en tenant compte de ces hypothèses.

Pour traiter plus aisément la question GLARUM considère un

modèle simplifié unidimensionnel. Dans ces conditions $f(t)$ s'écrit :

$$f(t) = e^{-t/a_0} (1 - P(t)) \quad (47)$$

où a_0 est le temps de relaxation moyen des dipôles dans une région exempte de défauts, $P(t)$ étant la probabilité pour qu'un défaut atteigne un dipôle

arbitraire à l'instant t . On peut donc écrire :

$$-\dot{f}(t) = \frac{1}{a_0} f(t) + e^{-t/a_0} \dot{P}(t) \quad (48)$$

où $\dot{P}(t)$ représente alors la probabilité pour qu'un défaut atteigne un dipôle arbitraire, pour la première fois, à l'instant t .

GLARUM calcule ensuite $\dot{P}(t)$ en tenant compte des équations de diffusion et, plus simplement, en transposant les résultats établis par CHANDRASEKHAR (1943) concernant la diffusion et l'absorption de défauts dans un cristal. Il obtient ainsi une fonction de distribution de temps de relaxation :

$$G(b) = \frac{1}{\pi} \left[1 / (b - b_0)^{1/2} \right] \frac{b}{b - b_0 + 1} \quad \text{pour } b > b_0 \quad (49)$$

$$\text{et } G(b) = 0 \quad \text{pour } b < b_0$$

$$\text{où } b_0 = \frac{1}{D} \left(\frac{1}{a_0} \right)^2 \quad \text{et } b = \frac{1}{D} \left(\frac{1}{a} \right)^2$$

a : temps de relaxation (variable entre a_0 et l'infini).

D : coefficient de diffusion des défauts

et dans ce modèle unidimensionnel l_0 désigne la distance moyenne entre un dipôle et le défaut le plus proche.

L'examen de ces résultats montre alors que pour $b_0 > 1$ la

fonction de distribution correspond à un temps de relaxation unique, pour $b_0 = 1$ la distribution correspond à un arc de DAVIDSON avec $\beta = 0,5$ et pour $b_0 = 0$ la distribution correspond à un arc de COLE et COLE avec $\alpha = 0,5$.

D'autre part, on constate que les résultats expérimentaux sont encore mieux représentés par les courbes obtenues à partir de ces fonctions de distribution qu'à partir des expressions de DAVIDSON.

ADAM, en 1965, a repris le modèle proposé par GLARUM mais en le généralisant à trois dimensions et sans considérer une équipartition des défauts dans la substance étudiée (hypothèse qu'avait dû adopter GLARUM pour déterminer I_0). ADAM utilise le formalisme des barrières de potentiel, la présence d'un défaut au voisinage d'un dipôle ayant pour effet de modifier la barrière de potentiel par rapport à sa valeur en l'absence de défaut au voisinage. Il fait l'hypothèse que les défauts sont essentiellement des lacunes et développe les calculs dans le cas de cristaux dans lesquels les lacunes remplissent exactement la place d'un atome dans l'édifice cristallin. Dans ces conditions et en utilisant l'approximation de BRAGG et WILLIAM pour déterminer le nombre de dipôles participant au processus coopératif ADAM exprime la permittivité complexe sous la forme :

$$\hat{B}(\omega) = (1 - F)^Z \sum_{n=0}^Z \frac{A_n z!}{n! (z-n)!} \left(\frac{F}{1 - F} \right)^n \cdot \frac{1}{1 + j\omega\alpha_s^n} \quad (50)$$

où α est le temps de relaxation dans un domaine exempt de lacune ,

$$\alpha = \alpha_0 e^{-zu/kT}$$

s représente l'écart sur le temps de relaxation résultant de l'abaissement de la barrière de potentiel produit par la présence, dans la maille cristalline, d'une lacune

$$s = e^{-u/kT}$$

z désigne le nombre d'atomes par maille du cristal lorsqu'il n'y a pas de lacunes ; n est alors le nombre de lacunes dans la maille et varie entre zéro et z. A_n caractérise le nombre de mailles ayant n lacunes. F étant la proportion globale de lacunes par rapport au nombre d'atomes dans l'échantillon considéré soit :

$$F = \sum_{n=0}^z n A_n$$

Conclusions

Nous avons essayé de montrer l'extrême complexité des approches sérieuses des processus de relaxation ; elle est principalement due à l'insuffisance de nos connaissances sur trois points :

- La relation entre le champ interne et le champ externe appliqué.
- Les processus réels d'orientation des moments permanents .
- L'importance et la forme exacte des processus coopératifs qui interviennent certainement dans la relaxation.

Nous avons pu cependant présenter une théorie qui, sans faire trop d'hypothèses sur ces différents mécanismes, permet de déterminer les formes analytiques à donner aux résultats. Elle permet de choisir des

modèles pour les trois types de processus et, ce choix fait, de déterminer les variations des grandeurs macroscopiques que l'on peut atteindre expérimentalement. Soulignons encore une fois que cette étude est limitée aux phénomènes linéaires et que nous n'avons pas du tout cherché à aborder le domaine des phénomènes de saturation, par exemple.

CHAPITRE IV

DECOMPOSITION DES SPECTRES D'ABSORPTION EXPERIMENTAUX

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la permittivité complexe d'un matériau polaire peut s'écrire sous la forme :

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{G(\tau) d\tau}{1 + j\omega\tau} \quad (1)$$

L'exploitation des résultats expérimentaux consiste donc dans la recherche de la fonction de distribution des temps de relaxation $G(\tau)$. Plusieurs méthodes ont été proposées, dont nous allons rappeler brièvement les principes.

La recherche de $G(\tau)$ peut être abordée de deux manières différentes : par l'exploitation numérique de l'expression (1) ou par la recherche d'un certain nombre de paramètres précisant une fonction $G(\tau)$ imposée (par exemple la recherche des paramètres α et τ_0 , lorsqu'on considère que les résultats expérimentaux sont convenablement décrits par l'expression de COLE et COLE (chapitre III n°27). Nous appellerons "empiriques" ces dernières décompositions.

Par ailleurs, les études expérimentales concernant les phénomènes de relaxation diélectrique de substances polaires, sont généralement :

effectuées à fréquence variable et à diverses températures fixes; mais parfois, généralement pour des raisons de commodités expérimentales incontestables, certains auteurs préfèrent opérer à température variable et à différentes fréquences fixes. Il nous paraît donc nécessaire d'examiner, dans le cas où les spectres d'absorption étudiés présentent deux domaines de relaxation, l'intérêt de pouvoir utiliser l'une ou l'autre de ces techniques.

Décomposition par analyse numérique des résultats

A notre connaissance deux types d'analyses ont été proposées.

I - Décomposition de MARCHAL

MARCHAL, en 1960, a présenté une méthode d'analyse s'appuyant sur les propriétés des transformées de FOURIER. Partant de l'expression :

$$\epsilon'' = \int_0^{\infty} \frac{\omega \tau G(\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (2)$$

En posant : $K(\omega) = \mathcal{F} a(s)$ avec $a(s) = \epsilon''(\omega)$ et $\omega = e^s$,

$H(\omega) = \mathcal{F} \frac{2}{ch(s)}$ et $F(\omega) = \mathcal{F} f(t)$ avec $f(t) = \tau G(\tau)$ et $\tau = e^{-t}$

on peut écrire :

$$F(\omega) = K(\omega) / H(\omega)$$

Au chapitre III, dans l'étude des distributions de temps de relaxation, nous avons donné les justifications mathématiques de cette

présentation.

Tous calculs faits on obtient alors :

$$f(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \text{ch} \frac{\pi r}{2} \left[\cos(rt) \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(s) \cos(rs) ds + \sin(rt) \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(s) \sin(rs) ds \right] dr \quad (4)$$

$$\text{où } \varphi(s) = \epsilon''(\omega) / (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})$$

Si les résultats obtenus par cette méthode sont bons lorsqu'il s'agit de domaines moyennement distribués (distribution continue dans un petit intervalle), il n'en est plus de même pour des domaines plus distribués. En effet, pour que le calcul numérique soit possible, il faut que, dans l'expression (4), le terme entre crochets, converge plus rapidement que $1/\text{ch}(\frac{\pi r}{2})$; mais ce terme est obtenu à partir des valeurs expérimentales ; dans la mesure où l'on est obligé de limiter le domaine d'intégration sur s (domaine de mesure) et du fait des erreurs expérimentales, une convergence suffisamment rapide n'est pas assurée.

II - Décomposition de LASSIER et BROT

La méthode proposée par LASSIER et BROT en 1966 revient à décomposer la fonction de distribution en un grand nombre de domaines de DEBYE.

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \sum_{i=1}^n \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} G_i(\tau_i) \quad (5)$$

Les calculs consistent donc à rechercher les N valeurs de $G_i(\tau_i)$,

lorsqu'on fixe les valeurs de τ_i ; elles sont obtenues en résolvant le système d'équations linéaires qui a pour second membre les valeurs de ϵ'' mesurées à N pulsation ω_j . On simplifie les calculs en choisissant $\tau_i = 1/\omega_j$, la matrice du système linéaire étant alors symétrique.

Cette méthode donne d'excellents résultats lorsqu'on cherche des distributions à partir de spectres théoriques mais, comme les auteurs l'ont montré, il est nécessaire d'utiliser des résultats expérimentaux obtenus avec une précision de l'ordre de 10^{-4} , ce qui n'est pas encore le cas pour la plupart des mesures de permittivité complexe, effectuées dans toutes les bandes de fréquence, si les pertes sont appréciables. Toutefois une méthode de lissage permet de limiter à 10^{-3} la précision nécessaire.

Décompositions empiriques

GOLDSMITH et MUIR, en 1960, ont donné un exemple de décomposition purement empirique des variations de ϵ'' en fonction de la fréquence. Ces auteurs étudient la permittivité d'une pellicule d'eau adsorbée sur un métal. Admettant que les variations de ϵ'' aux basses fréquences sont dues à la conductivité ionique, et supposant qu'il existe deux phénomènes de relaxation distincts, de type DEBYE (l'un dû à la première couche de molécules adsorbées, l'autre dû aux molécules n'étant pas directement en contact avec le métal), ces auteurs ont déterminé la fonction de distribution de temps de relaxation sous la forme de la somme de deux "DEBYE".

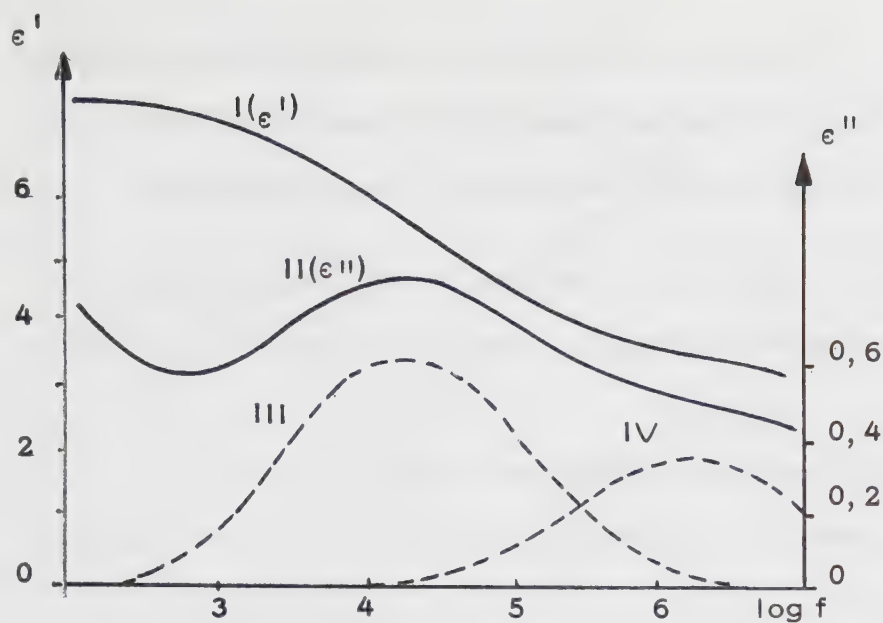


Figure 18 Permittivité complexe d'une pellicule d'eau adsorbée sur un métal : I ϵ' , II ϵ'' , III et IV deux domaines d'absorption donnant ϵ'' (après déduction de la conductivité en σ/ω) .

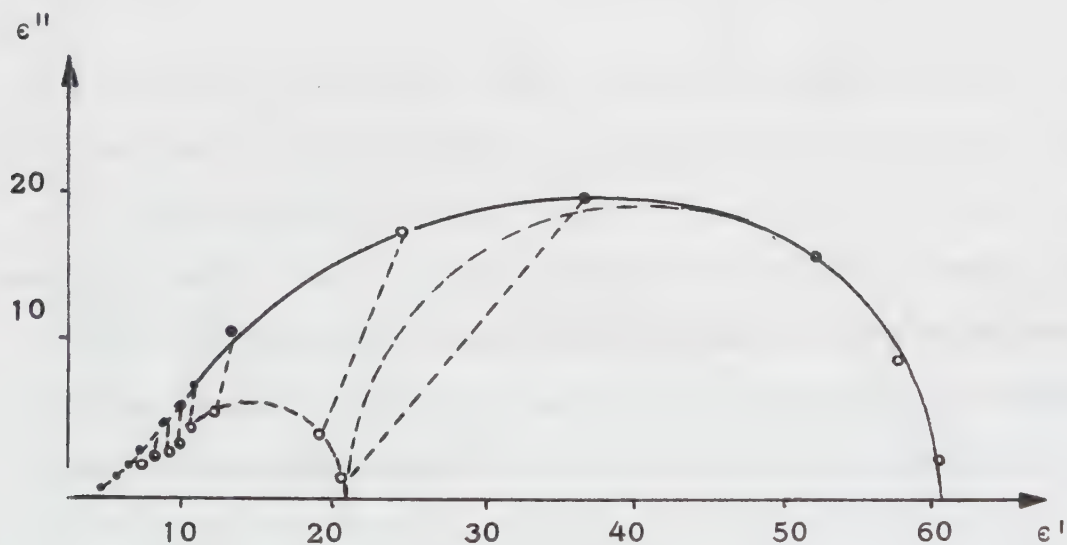


Figure 19 Glycerol à -40°C ; décomposition empirique en deux domaines de DEEY plus un domaine haute fréquence d'amplitude faible .

La figure 18 représente les résultats expérimentaux; les courbes III et IV représentent les variations de ϵ'' qui auraient été obtenues avec l'un ou l'autre des phénomènes de relaxation considéré seul.

Mais généralement, pour effectuer ces décompositions empiriques, les auteurs préfèrent utiliser, à la place de $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$, les représentations :

$\epsilon'' = f(\epsilon')$ représentation dite de "COLE et COLE",

$\epsilon' = g\left(\frac{\epsilon''}{\omega}\right)$ ou encore : $\epsilon' = h(\omega \epsilon'')$

En effet, dans le cas d'un domaine de DEBYE on a :

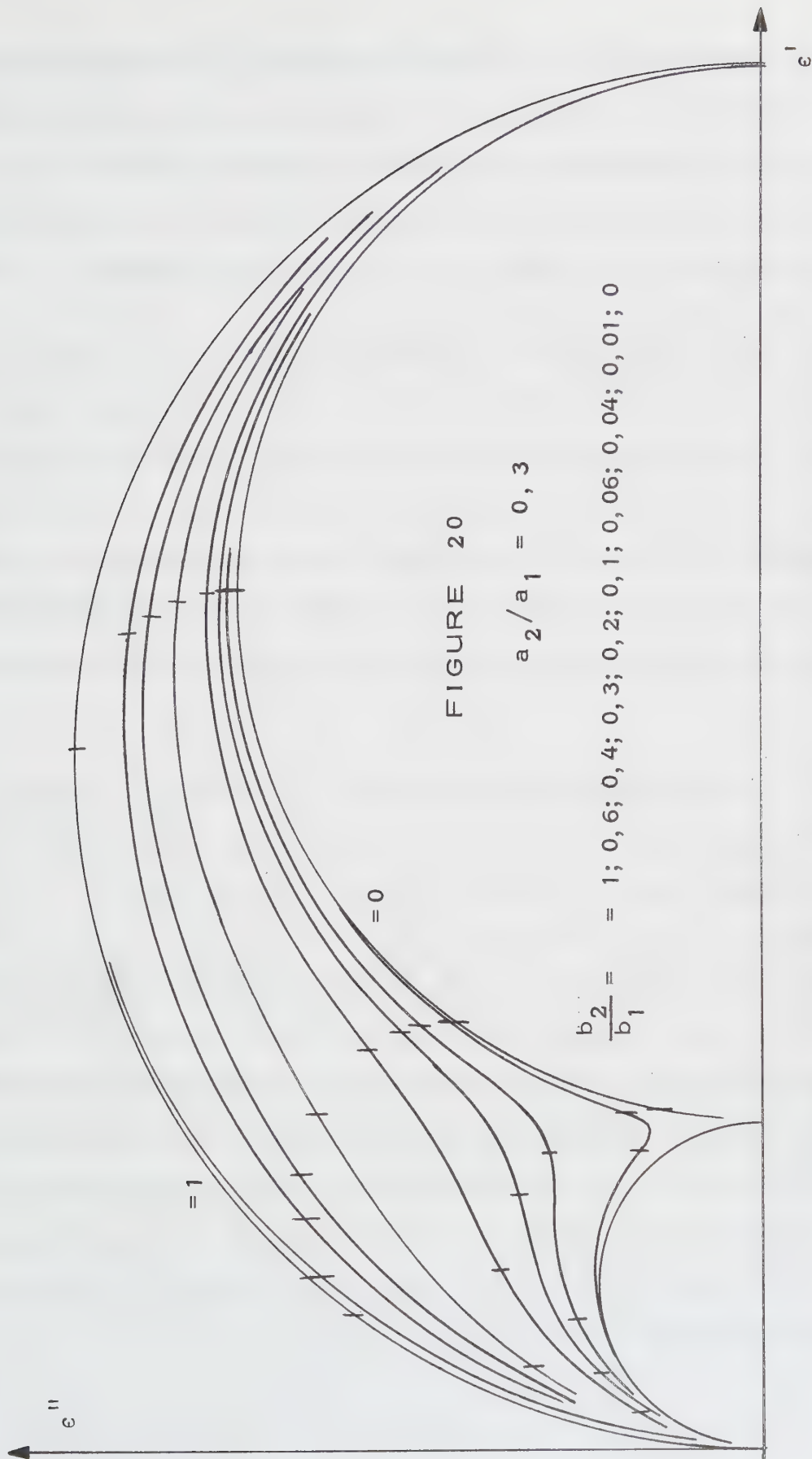
$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + \epsilon''^2 = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^2}{4} \quad (6)$$

$$(\epsilon' - \epsilon_\infty) = \frac{\epsilon''}{\omega \tau} \quad (7)$$

$$(\epsilon' - \epsilon_\infty) = \epsilon_s - \epsilon_\infty - \omega \tau \epsilon'' \quad (8)$$

La méthode utilisée par de nombreux auteurs consiste alors à décomposer les spectres expérimentaux, supposés constitués par des domaines de relaxation discrets, en traçant la courbe expérimentale $\epsilon' = h(\omega \epsilon'')$, dont la pente, en basse fréquence, fournit le temps de relaxation du premier domaine de DEBYE. D'autre part, la courbe $\epsilon' = g\left(\frac{\epsilon''}{\omega}\right)$ permet d'obtenir l'amplitude de ce domaine. La figure 19 illustre cette méthode, sur un exemple de décomposition proposé par MORIAEZ en 1960.

Lorsqu'on considère que le spectre d'absorption est constitué par deux domaines de relaxation non distribués, pour rechercher les valeurs des temps de relaxation et les amplitudes correspondant à ces



Courbes théoriques représentant les variations de ϵ'' en fonction de ϵ' pour deux domaines distincts d'absorption de DEBYE .

deux domaines, nous avons utilisé deux méthodes. La première consiste dans la comparaison graphique des courbes expérimentales avec des courbes théoriques ; la seconde est une méthode numérique de calcul des moindres carrés dans le lissage de la courbe expérimentale par une fonction théorique représentant deux domaines de DEBYE indépendants.

La méthode d'analogie graphique que nous avons proposée en 1962, est d'un emploi très aisé dès que l'on dispose des courbes théoriques dont quelques unes sont représentées sur la figure 20. Mais elle ne permet pas d'effectuer des décompositions de spectres expérimentaux avec une précision suffisante, car ce qui est retenu par cette méthode n'est que la forme globale des courbes de COLE et COLE, la fréquence qui est cependant un paramètre fondamental perdant toute signification lors de la décomposition.

La méthode de lissage des spectres expérimentaux consiste, en fait, à calculer les paramètres a_1 , a_2 , b_1 , b_2 et dans certains cas ϵ_∞ , de telle sorte que la somme S indiquée ci-dessous soit minimale

$$S = \sum_i \left(\left(\epsilon'_i - \epsilon_\infty - \frac{a_1}{1 + \omega_i^2 b_1^2} + \frac{a_2}{1 + \omega_i^2 b_2^2} \right)^2 + \left(\epsilon''_i - \left(\frac{a_1 b_1 \omega_i}{1 + \omega_i^2 b_1^2} + \frac{a_2 b_2 \omega_i}{1 + \omega_i^2 b_2^2} \right) \right)^2 \right) \quad (9)$$

Cette méthode, utilisée d'ailleurs aussi par d'autres auteurs, donne des résultats meilleurs que la méthode d'analogie graphique, mais lorsque le nombre des points expérimentaux augmente, dans le cas de spectres relatifs à des matériaux réels, on obtient parfois des décompositions théoriques dont le spectre calculé alors présente des différences importantes avec le spectre expérimental.

Méthodes de mesures à température variable ou à fréquence variable.

Pour l'étude des substances dont le spectre d'absorption est caractérisé par deux domaines distincts, SIXOU, DANSAS et GILLOT (1967) ont cherché quel pouvait-être l'apport respectif des deux méthodes expérimentales consistant à mesurer les variations de la permittivité complexe soit en fonction de la fréquence, à température fixe, soit en fonction de la température, à fréquence fixe.

Fréquence variable

Dans le cas de deux domaines d'absorption convenablement décrits par des expressions de DEBYE, on a alors :

$$\epsilon'' = \frac{a_1 b_1 \omega}{1 + \omega^2 b_1^2} + \frac{a_2 b_2 \omega}{1 + \omega^2 b_2^2} \quad (10)$$

Si $a_1 = a_2$ on montre aisément que le spectre d'absorption présente deux maximums séparés si le rapport des temps de relaxation b_1/b_2 est supérieur ou égal à $3 + 2\sqrt{2} = 5,8$. Et on peut montrer que si a_1 est différent de a_2 ou si les deux domaines ne sont pas représentables par des expressions de DEBYE, le rapport b_1/b_2 doit rapidement être très supérieur à 10 pour que les deux maximums apparaissent séparés. Un exemple peut-être facilement donné par l'examen de la figure 20 où pour un rapport $a_2/a_1 = 0,3$ il faut alors un rapport b_1/b_2 au moins supérieur à 25 pour obtenir deux maximums séparés.

Température variable

Lorsqu'on considère un phénomène de relaxation, à une tempé-

température donnée T_1 , on peut lui associer un temps de relaxation τ_1 tel que $\tau_1 = \tau_0 e^{\frac{U}{kT_1}}$. Si l'on opère à température variable et fréquence fixe (en supposant que l'amplitude du domaine correspondant ne varie pas avec la température) LE MONTAGNER a montré, en 1960, que l'on avait alors :

$$\epsilon''(T) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \left(\operatorname{ch} \frac{U}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right)^{-1} \quad (11)$$

$\epsilon''(T)$ désignant la partie imaginaire de la permittivité, lorsque la température varie, la fréquence restant constante ($f = f_1$) ; on peut associer à la pulsation ω_1 une température T_1 par la relation : $1/\omega_1 = \tau_0 e^{U/kT_1}$; la courbe représentant ϵ'' en fonction de la température T présente donc un maximum pour $T = T_1$. La largeur de la courbe dépend directement de la valeur de l'énergie d'activation U du phénomène de relaxation observé.

Dans le cas d'une étude concernant des substances présentant deux domaines d'absorption convenablement décrits par les expressions de DEBYE et dont l'amplitude des domaines ne varient pas avec la température, on a :

$$\epsilon''(T) = a_1 \left(\operatorname{ch} \frac{U_1}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right)^{-1} + a_2 \left(\operatorname{ch} \frac{U_2}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_2} \right) \right)^{-1} \quad (12)$$

où T est la température, a_1 et a_2 les amplitudes respectives des domaines d'absorption, U_1 et U_2 les énergies d'activation associées à chacun d'eux, T_1 et T_2 les températures pour lesquelles, à la fréquence considérée, l'amplitude de l'absorption est maximale pour chacun des domaines considérés.

Ces domaines seront donc d'autant plus distincts que leurs

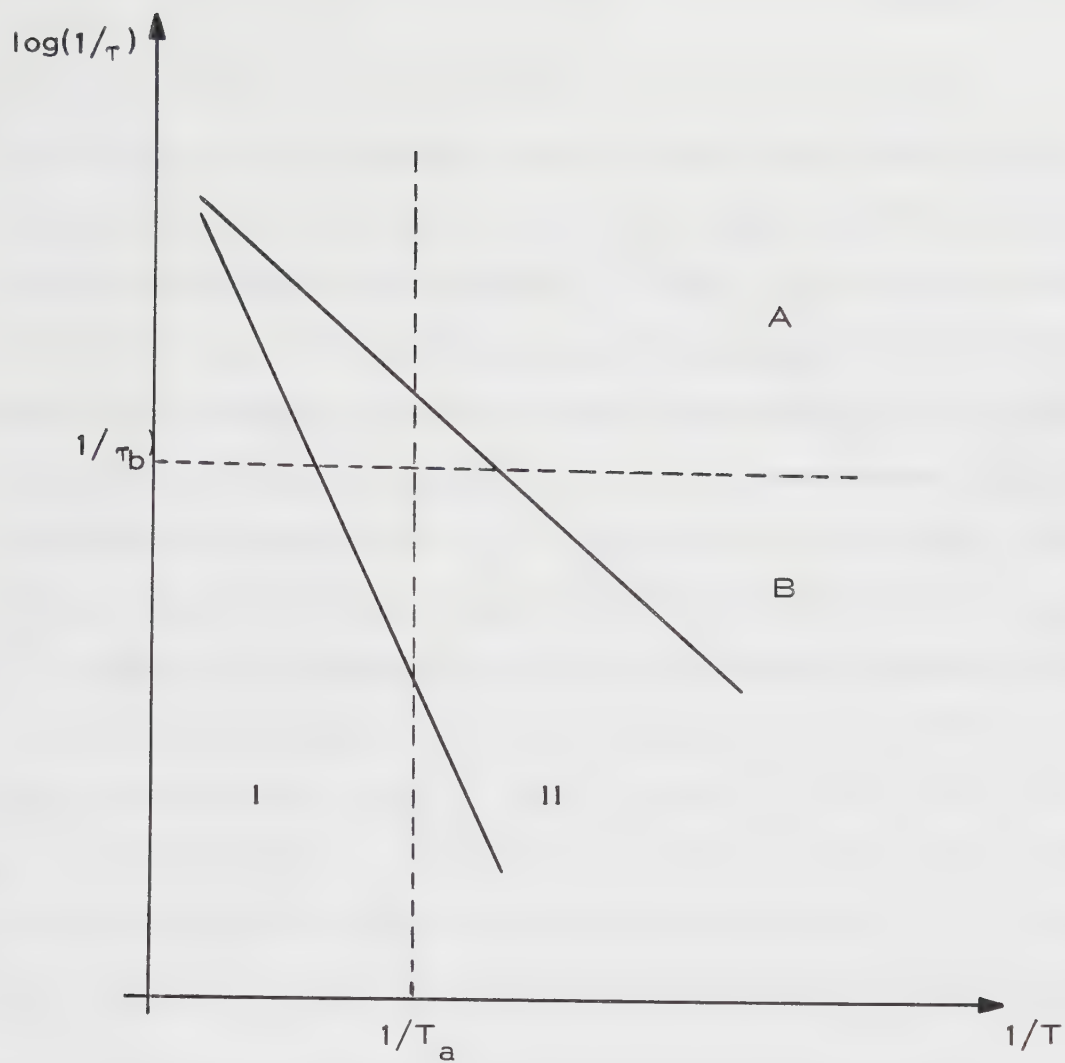


Figure 21 En opérant à fréquence variable I 1 domaine
II 2 domaines

En opérant à température variable A 1 domaine
B 2 domaines

énergie d'activation seront plus grandes et que les températures T_1 et T_2 seront différentes.

La figure 21 permet de résumer l'ensemble des résultats présentés ci-dessus dans le cas de deux domaines d'absorption. Sur cette figure nous avons représenté $\log(1/\tau)$ en fonction de $1/T$; les courbes correspondant aux fonctions $\tau = \tau_0 e^{U/kT}$ sont alors des droites de pente $-\frac{U}{k}$. Une droite $T = \text{cte} = T_1$ coupe donc ces deux droites en des points d'ordonnée $1/\tau_1$ et $1/\tau_2$ déterminant les deux temps de relaxation des domaines étudiés à une température fixe (T_1) et à fréquence variable. Une droite $1/\tau = \text{cte}$, coupe les deux droites U_1 et U_2 en des points d'abscisse $1/T_1$ et $1/T_2$ correspondant aux températures pour lesquelles respectivement chacun des domaines présente un maximum d'absorption à la pulsation $\omega = 1/\tau$ considérée. On peut donc tracer sur cette figure deux droites $1/T = 1/T_a$ et $1/\tau = 1/\tau_b$ telles que si $T > T_a$ les expériences effectuées à température constante ne feront apparaître qu'un seul domaine d'absorption et si $\omega > \omega_b = 1/\tau_b$ les expériences faites à température variable et fréquence constante ($\frac{\omega}{2\pi}$) ne feront apparaître qu'un seul domaine d'absorption.

Dans les cas réels la permittivité statique et l'amplitude relative de chacun des domaines d'absorption varient avec la température ; l'utilisation des résultats obtenus à température variable et fréquence fixe est donc très compliquée et cette méthode permet seulement d'obtenir des résultats qualitatifs ; toutefois, dans la mesure où tout équipement de mesure ne peut être utilisé que dans un domaine limité (de fréquence ou de température), c'est une méthode qui peut apporter des

compléments intéressants aux mesures effectuées à fréquence variable et température fixe.

Conclusions

Nous avons essayé de montrer, dans ce chapitre, combien l'interprétation des spectres expérimentaux pouvait être délicate lorsqu'on voulait mettre en évidence dans les spectres plusieurs domaines d'absorption. Il apparaît donc nécessaire, dans une étude tendant à rechercher si des substances polaires présentent des domaines distincts d'absorption, de multiplier des mesures effectuées à des températures différentes. Seul l'observation de l'ensemble des résultats obtenus peut permettre de déterminer si l'on peut admettre ou non l'existence de domaines d'absorption distincts.

CHAPITRE V

METHODES EXPERIMENTALES

Compte tenu des remarques présentées au chapitre IV, les mesures de la permittivité complexe des mélanges binaires de liquides polaires doivent être entreprises dans de très larges intervalles de fréquences et de température si l'on désire étudier la présence de plusieurs domaines d'absorption plus ou moins indépendants.

Dans toutes les mesures que nous avons effectuées, nous avons déterminé les valeurs de la permittivité des substances étudiées en considérant, comme la plupart des auteurs, que leur perméabilité magnétique joue un rôle négligeable ($\mu_{\text{relatif}} \simeq 1$).

Le tableau I présente les divers appareillages et dispositifs utilisés dans les différentes bandes de fréquence, ainsi que les techniques de mesure correspondantes et les gammes de température dans lesquelles nous avons opéré.

Avant de procéder à la présentation des différentes méthodes il est nécessaire de souligner que les valeurs de la permittivité complexe de substances quelconques ne peuvent être obtenues directement. La substance étudiée est placée dans une enceinte de mesure et l'on étudie les

FREQUENCES (en Hz)	METHODES	APPAREILLAGE	TEMPERATURE en C°
10^2 à 5.10^6	Ponts	Ponts Général- Radio	+ 50 à -150
10^6 à $2,5.10^8$	Ponts -circuits résonnants -correction de ligne	Pont Boonton	+ 50 à -60
10^8 à $1,05.10^9$	Cavité résonante	lignes réson- nantes à $(2k+1)\lambda/4$	+ 50 à - 20
3.10^8 à 8.10^9	Mesure de T.O.S. et de phase et h variable	ligne coaxiale	+50 à -20
10^{10}	"	montage $\lambda : 3\text{cm}$	"
$3,5.10^{10}$	"	montage $\lambda : 8\text{ mm}$	"
7.10^{10}	H variable comparateur d'impédance	montage $\lambda : 4\text{mm}$ + surdimen- sionné	"
15.10^{10}	"	montage $\lambda : 2\text{mm}$ + surdimen- sionné	"

TABLEAU I

Présentation générale des méthodes et des appareillages utilisés

propriétés de cette "cellule" remplie de substance ; on peut alors classer les méthodes de mesure en deux groupes, suivant que les dimensions de la cellule sont négligeables ou non par rapport à la longueur d'onde correspondant à la fréquence utilisée.

De 100 Hz à 1 000 MHz , en prenant un certain nombre de précautions quant aux dimensions et à la forme des cellules, nous avons déterminé les valeurs de la permittivité en mesurant l'admittance d'une capacité dont l'espace entre les armatures est rempli par le diélectrique étudié. Soulignons que dans toute cette bande nous avons utilisé les mêmes cellules, afin d'obtenir un bon recouvrement de toutes les valeurs expérimentales. Aux fréquences basses, les phénomènes de propagation sont négligeables, mais dès 10 MHz un certain nombre de corrections doivent obligatoirement être appliquées et à partir de 100 MHz les mesures doivent être faites en tenant largement compte de ces phénomènes qui deviennent prépondérants. En effet, si l'on peut considérer que dans son plan d'entrée une cellule de faibles dimensions et de géométrie convenable est effectivement représentable par une capacité présentant des pertes, cette cellule est, dans tous les cas, connectée aux appareils de mesure par l'intermédiaire de tronçons de ligne (jouant notamment le rôle de "joints thermiques") dont la longueur devient de l'ordre de la longueur d'onde pour les fréquences supérieures à 100 MHz.

Si donc on mesure les valeurs de l'admittance dans le plan d'entrée de la cellule lorsque celle-ci est d'abord vide, puis remplie par

un diélectrique de permittivité connue ϵ_e et enfin remplie par la substance étudiée (de permittivité complexe ϵ^*), on a alors :

$$Y_V = j \omega (C + c)$$

$$Y_e = j \omega (\epsilon_e C + c)$$

$$Y_r = j \omega (\epsilon^* C + c)$$

D'où l'on tire :

$$\epsilon^* = 1 + (\epsilon_e - 1) \frac{Y_r - Y_V}{Y_e - Y_V}$$

a) De 100 Hz à 5 MHz , nous avons utilisé des ponts Général Radio (type 716 C et 716 CS), ponts de Schéring classique permettant de déterminer les composantes des permittivités complexes avec une erreur relative de l'ordre de 1%.

b) De 1 MHz à 200 MHz , nous avons utilisé un pont Boonton (Type 250 A) fonctionnant en pont de Schéring permettant de mesurer des admittances représentables, dans le plan d'entrée du pont, par une conductance comprise entre 0 et 0,05 mho et une capacité comprise entre 0 et 20 pF, ou une self constituant avec une capacité comprise entre 0 et 100 pF, un circuit résonant à la fréquence considérée.

Nous avons utilisé, dans toute cette bande de fréquence, une méthode nécessitant d'effectuer de nombreux équilibres du pont mais permettant d'éliminer toute cause d'erreur et de faire des mesures dans la bande où la précision est la meilleure. Cette méthode, mise au point en collaboration avec COLLOMB (1966), peut être schématisée de la

façon suivante :

Considérons, à une fréquence donnée, un quadripôle passif et symétrique connecté au pont ; soit y_m , y_o et y_c les admittances mesurées lorsque le quadripôle est fermé successivement sur l'admittance Y étudiée, sur une admittance nulle (circuit ouvert) et sur une admittance infinie (court-circuit). On a :

$$Y = \frac{y_m - y_o}{1 - y_m/y_c}$$

Si le quadripôle est un tronçon de ligne on reconnaît la formule classique permettant de déterminer l'admittance ramenée à l'entrée d'une ligne; par conséquent cette formulation permet d'éliminer les corrections de ligne ; d'autre part, elle permet de choisir une ligne de longueur quelconque ou, en basse fréquence, de connecter, en parallèle sur cette ligne, un tronçon permettant de constituer un circuit résonnant.

On doit mesurer successivement y_m , y_o , y_c et comme nous avons vu que, pour déterminer la permittivité, on doit mesurer, à une fréquence donnée, les trois admittances Y_v , Y_e et Y_p , on est ainsi obligé d'effectuer de très nombreuses mesures. Mais cette méthode nous a permis d'obtenir les valeurs de la permittivité à mieux que 2% dans toute cette bande de fréquence, lorsque les pertes présentées par la substance étudiée dépassent une certaine valeur (environ 10^{-2} pour $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$).

c) De 100 MHz à 1 000 MHz, nous avons utilisé la méthode consistant à tracer la courbe de résonance, à fréquence constante, du système

constitué par un tronçon de ligne, de longueur variable, court-circuité à une extrémité et connecté à la cellule de mesure à l'autre extrémité.

La théorie des lignes permet d'exprimer le carré de l'amplitude de la tension V à une distance d d'une charge Z_2 en fonction de l'amplitude E de la force électromotrice d'un générateur placé à la distance l de la charge et d'impédance interne Z_1 (la ligne ayant une impédance caractéristique Z_c , α et β désignant respectivement le coefficient d'affaiblissement linéique et le déphasage linéique) :

$$V^2 = E^2 \frac{(\operatorname{ch} 2 u_1 + \cos 2 v_1)(\operatorname{ch} 2(\alpha d + u_2) - \cos 2(\beta d + v_2))}{2 \operatorname{ch} 2(\alpha l + u_1 + u_2) - \cos 2(\beta l + v_1 + v_2)}$$

où $\operatorname{th}(u_1 + jv_1) = Z_1/Z_c$ et $\operatorname{th}(u_2 + jv_2) = Z_2/Z_c$

A partir de cette expression on peut aisément montrer :

1°) qu'on observe des maximums de tension ($V = V_{Mi}$) pour des valeurs l_i de la distance l donnée par l'équation :

$$\cos 2(\beta l_i + v_1 + v_2) = \pm \sqrt{\left[1 - \frac{\alpha^2}{\beta^2} \left(\operatorname{sh} 2(\alpha l_i + u_1 + u_2)\right)^2\right]}$$

2°) que V prend la valeur $V_{Mi}/\sqrt{2}$ pour $l = l_i + dl_i$, avec dl_i racine de l'équation :

$$\sin(\beta dl_i) = \pm \operatorname{sh}(\alpha l_i + u_1 + u_2)$$

Il est donc possible de déterminer l'impédance de la charge Z_2 en mesurant la longueur l_i correspondant à une résonance et la largeur de la courbe de résonance.

Pour effectuer les mesures de permittivité complexe, nous avons réalisé deux montages permettant d'utiliser les propriétés des tronçons de ligne résonnants rappelées ci-dessus, aux fréquences 100, 150, 300, 450 500, 700, 900 et 1050 MHz ; ce sont deux lignes quart d'onde pour 100 et 150 MHz, et dont on étudie aussi la résonance pour les harmoniques impairs.

On peut ainsi déterminer les deux composantes ϵ' et ϵ'' de la permittivité complexe à 1% près pour les diélectriques à faibles pertes ($\text{tg } \delta < 5 \cdot 10^{-2}$) ; pour les substances à plus fortes pertes, les erreurs relatives sur ϵ' et ϵ'' sont respectivement de l'ordre de 2% et 5%.

Au delà de 300 MHz, l'emploi des techniques de ponts rappelées ci-dessus devient difficile et il est souvent préférable d'étudier directement la propagation, suivant divers modes, de l'onde électromagnétique dans l'enceinte contenant la substance étudiée ; la théorie générale des guides et des cavités permet alors d'associer à chaque système d'ondes susceptible de se propager dans les cellules, un coefficient de réflexion ou de transmission par rapport à des dispositifs d'excitation et de détection. De la mesure de ces coefficients de transmission ou de réflexion, on peut déduire la permittivité complexe de la substance contenue dans la cellule si l'on connaît la forme et les dimensions de celle-ci.

Dans toutes les mesures effectuées nous avons choisi comme cellules des tronçons de guides court-circuités à une extrémité et connectés à des guides de même dimensions à l'autre extrémité. Toutes

les substances étudiées étant liquides, le plan d'entrée de ces cellules était constitué par une mince feuille de mica, de 20 à 50 microns d'épaisseur. La théorie des guides permet d'exprimer l'admittance réduite d'entrée y_e d'une telle cellule. Pour un tronçon de guide de longueur h , rempli de la substance et terminé par un court-circuit, en désignant par λ_o la longueur d'onde correspondant à la fréquence f utilisée, pour la propagation d'une onde plane dans l'espace illimité, par λ_g et λ_c les longueurs d'onde de propagation et de coupure, dans le guide, pour le mode choisi, on a :

$$y_e = -j(k + jn) \coth \left[(k + jn) \frac{2\pi h}{\lambda_g} \right]$$

$$\text{où } n - jk = \sqrt{\frac{\epsilon^* - d}{1 - d}} \quad \text{avec } d = \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_c} \right)^2$$

En associant à ce tronçon de guide un détecteur de taux d'ondes stationnaires (TOS), on peut obtenir expérimentalement la valeur de $y_e = g + jb$.

$$\text{En posant } g' + jb' = y_e \frac{2\pi h}{\lambda_g} \quad \text{et} \quad z = (k + jn) \frac{2\pi h}{\lambda_g}$$

$$\text{il vient : } g' + jb' = -jz \coth(z)$$

La résolution de cette équation en z permet de déterminer les valeurs de n et k , d'où l'on déduit ϵ' et ϵ'' . Cette résolution était effectuée, jusqu'à une époque récente, à l'aide d'abaques tracés par divers auteurs (VON HIPPEL, LEBRUN, GUILLIEN, ...) mais l'utilisation d'ordinateurs, même modestes, permet maintenant une exploitation plus rapide et plus précise des résultats expérimentaux.

Une autre méthode permet d'atteindre commodément l'ordre de grandeur des composantes de la permittivité complexe. En effet, l'étude de la représentation graphique de l'admittance réduite y_e sur l'abaque polaire, montre que le lieu du point figuratif, lorsque la longueur h de la "cellule" varie de 0 à ∞ , est une spirale passant par le point $y = \infty$ pour $h = 0$ et ayant pour point asymptote $y = -j(k + jn)$ pour $h = \infty$ (figure 22). D'autre part, pour $h = p \frac{\lambda_g}{4n}$ (p : entier positif) on a :

$$y_e = n \operatorname{tg} \left(p \frac{\pi k}{2n} \right) - j k \operatorname{th} \left(p \frac{\pi k}{2n} \right)$$

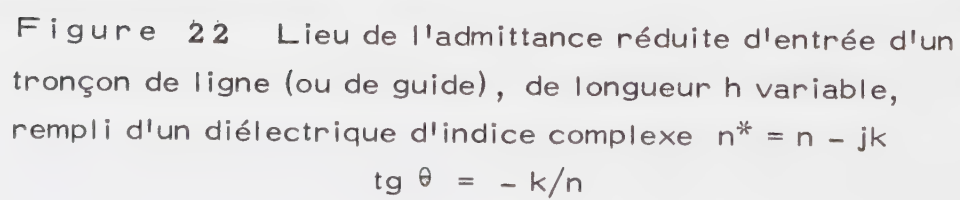
le lieu du point figuratif représentant $y_{e(p)}$ lorsque p varie est donc, si k/n est petit, très voisin de la courbe :

$$\theta_p = \arg(y_{e(p)}) = \text{cte} , \quad \operatorname{tg} \theta_p = -\frac{k}{n}$$

L'emploi de ces remarques permet de déterminer rapidement l'ordre de grandeur de k et n , donc de ϵ' et ϵ'' .

a) Pour $h = \infty$ on a $y_e = -j(k + jn)$: la mesure, à l'aide d'un détecteur d'ondes stationnaires, de l'impédance d'entrée d'une cellule de profondeur suffisante pour pouvoir être considérée comme "infinie" pour la substance (absorbante) considérée doit donc permettre d'obtenir directement les valeurs de n et k . Mais une étude plus approfondie de la précision que l'on peut atteindre montre que cette méthode ne peut fournir qu'un ordre de grandeur de ϵ' et ϵ'' . Elle est cependant commode pour aborder l'étude d'un mélange de permittivité inconnue.

b) Lorsque k/n est petit la courbe $\arg(y_e(p)) = \text{cte}$ est très proche de



l'axe réel de l'abaque polaire ; par conséquent, si l'on mesure l'amplitude V de la tension détectée dans un plan situé à une distance $\lambda_g/2$ du plan d'entrée de la cellule, la courbe $V(h)$ présente des minimums pour $h = (2p + 1) \frac{\lambda_g}{4n}$; deux minimums successifs sont donc distants de $h = \lambda_g/2n$ et le T.O.S. mesuré quand $h = (2p + 1) \frac{\lambda_g}{4n}$ a pour valeur :

$$S(p) = [n \operatorname{th} \left((2p + 1) \frac{\pi k}{2n} \right)]^{-1}$$

Il est donc possible de déterminer rapidement n et k par la mesure de h et de S . SIXOU (1962) a montré que moyennant quelques corrections cette méthode pouvait s'étendre au cas où la substance présente des pertes importantes, c'est à dire quelle que soit la valeur du rapport k/n .

c) L'analyse des courbes représentant l'amplitude de la tension détectée en un point quelconque, en fonction de la hauteur h de diélectrique, permet aussi de déterminer la permittivité complexe de la substance ; cette méthode donne de bons résultats lorsque le rapport k/n est inférieur à 0,3 ; au delà, la précision des mesures devient rapidement très médiocre.

De 300 Mhz à 8 000 MHz,, nous avons utilisé un montage constitué essentiellement d'une cellule en guide coaxial, terminée par un court-circuit mobile dont on peut repérer la position (à 20 microns près), et d'une ligne fendue permettant la mesure du T.O.S. . La cellule est placée dans une enceinte thermostatée permettant d'effectuer les mesures

entre + 60° C et - 50° C. On enregistre d'abord, à la fréquence choisie, la tension détectée par une sonde fixe, en faisant varier h ; on obtient ainsi les valeurs approximatives de n et k ; ensuite, une mesure de T.O.S. et de phase, pour une hauteur h bien choisie (d'après les résultats précédents) permet d'obtenir n et k avec une bien meilleure précision. En opérant ainsi, on peut obtenir ϵ' à 2% près et ϵ'' à 4% près.

A 10 000 MHz et à 35 000 MHz, nous avons utilisé deux montages semblables, en guides rectangulaires (respectivement guide RG 52 ou 3 cm, et guide RG 96 ou 8 mm), utilisés suivant la méthode décrite ci-dessus pour le guide coaxial ; cependant, pour ces fréquences, nous ne disposions pas de sources vraiment très stables et finement réglables ; pour cette raison, nous devons vérifier fréquemment, à l'aide d'un contacteur à plusieurs directions, la position d'un minimum nul correspondant à un système d'ondes stationnaires dans un bras de référence suffisamment long pour permettre de déceler une variation de λ_g de l'ordre de 2 microns (correspondant à une variation relative de l'ordre de 0,3%), dans le cas des guides coaxiaux, nous mesurons la fréquence, à 10^{-5} près, pendant toute la durée des mesures, à l'aide d'un compteur.

A 72 et 150 GHz, nous avons réalisé et mis au point des ensembles de mesures constitués par des ponts hyperfréquence, ou comparateurs d'impédances, chacun d'eux étant constitué par un T hybride symétrique dont le bras H est connecté à la source (par l'intermédiaire d'un atténuateur et d'un isolateur), le bras E a un détecteur, l'un des bras transversaux a une

impédance étalon et l'autre bras transversal à la cellule de mesure de profondeur h variable. La méthode de mesure, très voisine de celle utilisée à 10 et 35 GHz, consiste à déterminer d'abord l'ordre de grandeur de n et de k par l'étude de la tension détectée, quand on fait varier h , puis, en utilisant la valeur optimale de h fournie par cette première mesure, à réaliser l'équilibre du pont, par l'intermédiaire de l'impédance étalon, afin d'obtenir l'impédance d'entrée de la cellule. Cette méthode ayant été maintes fois décrite il n'est pas utile d'insister plus longuement sur son principe ; ajoutons cependant que nous y avons apporté une modification importante en réalisant la cellule en guide surdimensionné.

Guide surdimensionné - Considérons un guide rectangulaire de cotés a et b ; la théorie des guides permet de calculer l'atténuation linéique α due à la conductivité finie σ des parois, pour chaque mode se propageant dans le guide. Ainsi, pour le mode dominant H_{01} dans de tels guides classiques où $a = 2b$, en appelant λ la longueur d'onde, pour la propagation dans l'espace illimité, correspondant à la fréquence de l'onde se propageant dans le guide, l'atténuation α a pour valeur :

$$\alpha = \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \frac{1 + \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2}{b\sqrt{\lambda \left(1 - \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2\right)}}$$

Dans le cas où $\lambda \ll 2a$ on a $\alpha \approx \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \frac{1}{b\sqrt{\lambda}}$

Le tableau II donne des ordres de grandeur de l'atténuation pour ce mode H_{01} dans un guide RG 52/U (ou 3cm) , guide standard pour les

GUIDES CONVENTIONNELS	FREQUENCES	GUIDES 3cm	
α (db/m)	f(GHz)	α (db/m)	mesures
0,094	10	0,094	
0,62	35	0,11	non mesurable
1,75	70	0,155	$< 0,25$
5,50	140	0,227	$< 0,5$
15,5	300	0,32	< 1
44	600	0,455	$< 1,6$

TABLEAU II

Atténuation dans les guides conventionnels pour le mode H_{01} comparée avec l'atténuation, à la même fréquence, en mode H_{01} dans un guide RG 52/U (ou 3 cm) ; résultats théoriques et expérimentaux présentés par BLED et AI en 1964.

fréquences voisines de 10 GHz, en fonction de la fréquence. On peut aussi comparer ces résultats avec l'atténuation dans les guides conventionnels pour les fréquences considérées. Ces résultats montrent qu'aux fréquences élevées, compte tenu de l'atténuation présentée par les guides conventionnels, l'utilisation des guides surdimensionnés est certainement intéressante, surtout si l'on considère les difficultés rencontrées pour obtenir, à ces fréquences, des sources de puissance et la nécessité, si l'on désire travailler à des températures éloignées de l'ambiante, d'isoler convenablement, du point de vue thermique, la cellule des dispositifs de détection.

Mais de nombreux modes peuvent se propager dans un tel guide surdimensionné ; par exemple, dans un guide 3cm, à la fréquence 72 GHz, 50 modes T.E. et 35 modes T.M. peuvent se propager, et à 150 GHz, il en sera de même pour 221 modes T.E. et pour 188 modes T.M.. On doit cependant souligner que l'atténuation de ces modes est toujours supérieure à celle du mode dominant et croît comme l'inverse de la longueur d'onde de coupure associée au mode. Dans un montage en pont hyperfréquence tel que ceux que nous avons utilisés, la cellule est connectée au T par l'intermédiaire d'un tronçon de guide assurant la transition entre les deux dimensions de guide (le guide 3 cm et le guide 4 ou 2 mm). Les modes autres que le mode H_{01} , excité préférentiellement par la géométrie continue des transitions, se manifestent par la présence sur les courbes de T.O.S. de discontinuités correspondant à des minimums de tension parasites. En réalité, dans nos expériences, nous construisons la courbe représentant les variations de la tension détectée en fonction de la position du court-circuit

terminant la cellule de mesure ; ces minimums parasites sont alors très nettement distincts et identifiables par le fait qu'à chaque mode parasite correspond une longueur d'onde bien déterminée, ce qui amène ces discontinuités à être régulièrement espacées sur la courbe obtenue.

Mais nous avons constaté qu'on peut éliminer complètement les modes parasites et ne conserver que le mode H_{01} , moyennant un certain nombre de précautions relatives à l'alignement des guides, à la planéité du court-circuit mobile (surface bien polie) et au plan de ce court-circuit qui doit être bien défini et rigoureusement perpendiculaire à l'axe du guide. Il est important de souligner que, le montage étant réalisé et ne présentant pas de modes parasites, ceux-ci n'apparaissent pas si l'on remplit ensuite la cellule d'une substance quelconque (très faiblement ou très fortement absorbante) ; par contre nous avons vu parfois apparaître des modes parasites à la suite d'un choc (ayant probablement modifié l'alignement des guides).

Les résultats expérimentaux ainsi obtenus permettent de déterminer les valeurs des composantes de la permittivité complexe avec une erreur relative de l'ordre de 5%.

EN CONCLUSION, nous soulignerons que nous nous sommes efforcés d'utiliser le plus petit nombre possible de cellules différentes pour l'étude de chaque substance ; et que de 100 Hz jusqu'à 10 GHz, nous avons veillé à ce que chaque méthode ou chaque type d'appareil utilisé recouvre partiellement les domaines de fréquence utilisés avec les appareils et les

méthodes voisines, de telle sorte que les résultats puissent être considérés comme obtenus de façon continue dans tout ce très vaste domaine de fréquence ; en outre, chaque fois que cela a été possible, nous avons employé les différentes méthodes utilisables à une fréquence donnée.

CHAPITRE VI

RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES MELANGES DE LIQUIDES POLAIRES

Le premier, SCHALLAMACH a présenté, en 1946, un certain nombre de résultats expérimentaux concernant des mélanges de liquides polaires et il a été conduit à distinguer trois cas, suivant que :

- a) les deux constituants présentent une forte tendance à l'autoassociation par liaison hydrogène (on appellera ces corps : "associés")
- b) l'un des constituants est "associé", l'autre ne présente pas de tendance notable à l'autoassociation (on appellera ces corps : "Non Associés")
- c) les deux constituants sont "non associés".

1) Mélanges Associé + Associé : on n'observe qu'un seul domaine d'absorption.

2) Mélanges Associé + Non Associé : on observe, suivant les concentrations, un ou deux domaines d'absorption

3) Mélanges Non Associé + Non associé : on observe un seul domaine d'absorption.

SCHALLAMACH présentait des résultats obtenus à température variable et fréquence fixe ; parmi les auteurs qui ont publié ensuite des travaux concernant les mélanges de liquides polaires, certains utilisent cette méthode et d'autres, un peu plus nombreux, présentent des résultats

obtenus à fréquence variable et température fixe. Tous ces auteurs ont confirmé les résultats de SCHALLAMACH.

Choix des substances

Chacun des composants purs constituant les mélanges binaires (et dans la mesure où l'on ne s'intéresse qu'à des liquides) peut être défini par un certain nombre de caractéristiques plus ou moins liées entre elles, telles que :

- Le caractère "associé" ou "non associé"
- Le temps de relaxation à une température donnée
- L'énergie d'activation du domaine de relaxation
- L'existence éventuelle d'une distribution de temps de relaxation et son importance
- L'amplitude des variations de la permittivité avec la température
- La viscosité du liquide à une température donnée et ses variations avec la température

Dans le cas où deux substances doivent constituer un mélange homogène d'autres facteurs doivent être considérés :

- L'absence de réaction chimique
- La miscibilité, à toute concentration ou non, à toute température ou non
- L'amplitude relative des domaines d'absorption des deux corps purs
- Le rapport des fréquences critiques des domaines des deux corps purs très grand devant l'unité, ou non.

Si donc on prend comme objectif initial de déterminer de la manière la plus exacte possible, s'il existe au sein des mélanges un ou plusieurs mécanismes distincts de relaxation, l'importance relative des facteurs rappelés ci-dessus est très inégale.

En premier lieu il est indispensable de n'utiliser que des constituants ne pouvant donner naissance (à toutes les températures et concentrations employées) à aucune "réaction chimique". Ensuite, compte tenu de ce que nous avons souligné au chapitre IV, il faut choisir des substances présentant, à l'état pur, des domaines d'absorption d'amplitudes comparables et de fréquences critiques les plus éloignés possibles. Enfin, pour pouvoir effectuer des mesures dans de très larges gammes de température, il faut utiliser des substances qui, tout en répondant aux impératifs précédents, soient miscibles en toutes proportions à toutes ces températures.

Résultats expérimentaux

Mélanges "Non Associé" + "Non Associé"

Nous avons étudié des solutions binaires constituées à partir des substances énumérées dans le tableau I, dans lequel nous avons indiqué leurs principales caractéristiques.

Nous avons mesuré les variations de la permittivité complexe, en fonction de la température dans cinq types de mélanges obtenus à partir de ces constituants purs.

	M	T _f	n _D ²⁰	f _m ²⁵	ε _s ²⁵
CHLOROBENZENE C ₆ H ₅ Cl	112	-45	1,5248	15,4	5,7
NITROBENZENE C ₆ H ₅ NO ₂	123	5,7	1,5562	3	34,8
4 CHLORO 3 NITRO TOLUENE C ₇ H ₆ Cl NO ₂	171	7		1,7	27,8
3,7 DIMETHYL 2,6 OCTADIENAL C ₁₀ H ₁₆ O (CITRAL)	152		1,4900	4,5	12,2
TRI O-CRESYL PHOSPHATE C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	386	-30	1,5575	0,03	7,05
BROMURE D'ISOAMYLE C ₅ H ₁₁ Br	151	-111	1,4412	12,5	6,13
BROMURE D'ETHYLE C ₂ H ₅ Br	109	-118	1,4239	50	9,28

TABLEAU I

M : masse molaire ; T_f : point de fusion ; n_D²⁰ : indice de réfraction à 20°C
f_m²⁵ : fréquence en gigahertz du maximum d'absorption à 25°C
ε_s²⁵ : permittivité statique à 25°C

1) Mélanges : CITRAL + 4-CHLORO 3-NITROTOLUENE

D'après les données du tableau I le rapport des fréquences pour lesquelles on observe des maximums d'absorption pour les deux constituants à l'état pur est de 2,6.

Les résultats (publiés en 1964) des mesures effectuées sur des mélanges contenant respectivement 50,9% et 69,3% de CITRAL (concentration molaire) montrent que l'on observe, à 25°C, un seul domaine d'absorption et que, si les variations de la permittivité complexe des corps purs est convenablement représentée à cette température par des expressions de DEBYE, dans le cas des mélanges les spectres obtenus sont beaucoup plus aplatis. D'autre part, on observe que les fréquences pour lesquelles, dans les mélanges l'absorption est maximale, sont comprises entre les fréquences critiques des deux corps purs.

2) Mélange : 18% de 4-CHLORO 3-NITROTOLUENE + 82% de TRICRESYL-PHOSPHATE (concentrations molaires)

Dans ce cas le rapport des fréquences critiques des domaines observés pour les corps purs, à 25°C, est de 5,5.

Les mêmes remarques faites dans le cas précédent sont encore applicables ici, bien que le rapport des fréquences critiques des domaines d'absorption pour les corps purs soit plus élevé. On remarquera aussi que d'autres mesures, effectuées, en basse fréquence, publiées en 1966 par SIXOU, concernant ce même mélange à -30°C et -41°C présentent des spectres d'absorption à un seul domaine, mais fortement distribué, avec une distribution

comparable à celle mesurée sur le TRICRESYLPHOSPHATE pur aux mêmes températures.

3) Mélanges : CHLOROBENZENE + NITROBENZENE

Dans ce cas le rapport des fréquences critiques des domaines d'absorption des corps purs est de 5, 1.

Trois mélanges ont été étudiés, correspondant respectivement à des concentrations molaires, en CHLOROBENZENE, de 77%, 52% et 25%. Ici encore (résultats publiés en 1962) on n'observe qu'un seul domaine d'absorption.

4) Mélanges : TRICRESYLPHOSPHATE + BROMURE D'ISOAMYLE

Dans ce cas le rapport des fréquences critiques des domaines d'absorption des corps purs est de 400.

Cinq mélanges ont été étudiés (à 25°C), pour des concentrations molaires de TRICRESYLPHOSPHATE de : 75%, 66%, 50%, 33% et 20%.

Les tableaux joints présentent les résultats obtenus à 25°C pour les corps purs, et les mélanges. On a représenté figures 23 et 24 les diagrammes de COLE et COLE relatifs aux corps purs, et sur les figures 26 à 30, les diagrammes de COLE et COLE relatifs aux mélanges. L'ensemble des résultats concernant les variations de l'absorption avec

BROMURE D'ISOAMYLE

T = 25°C

F en GHz	ϵ'	ϵ''
0,031	6,15	—
0,15	6,1	—
0,45	6,2	0,2
1	6,1	0,35
2	6,02	0,5
2,8	5,9	0,8
5	5,72	1,2
7	5,4	1,45
8	5,25	1,6
10	4,9	1,75
37,5	2,56	1,25

BROMURE D'ETHYLE

T = 25°C

F en GHz	ϵ'	ϵ''
0,001	9,28	—
3	9,3	0,35
10	9	1,2
37	7,1	3,2
70	4,5	3
152	3	1,8

TRICRESYLPHOSPHATE

T = 25°C

F en GHz	ϵ'	ϵ''
1,8	7,06	0,13
3,1	7,01	0,34
10	6,7	1,02
18	6,22	1,34
31	5,46	1,47
55	4,78	1,37
100	4,15	1,15
150	3,92	1,02
180	3,83	0,98
250	3,6	0,91
450	3,36	0,64
750	3,18	0,46
9500	3,1	0,2

DIAGRAMMES DE COLE ET COLE DES CORPS PURS

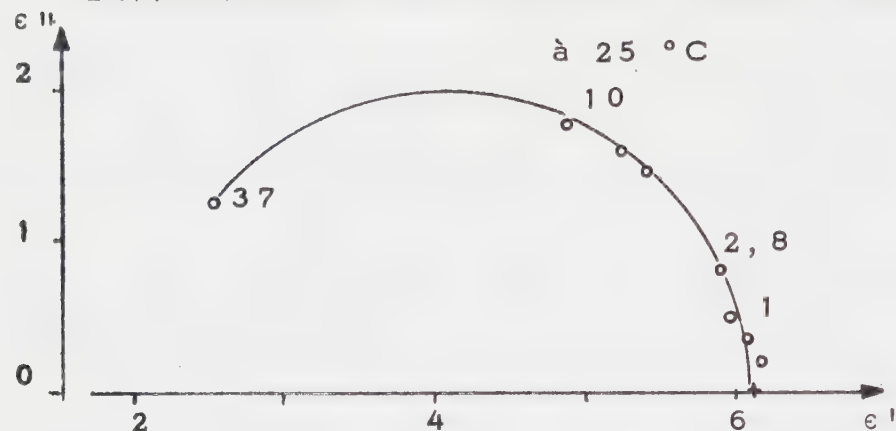


Figure 23

Bromure d'Isoamyle
(f en GHz)

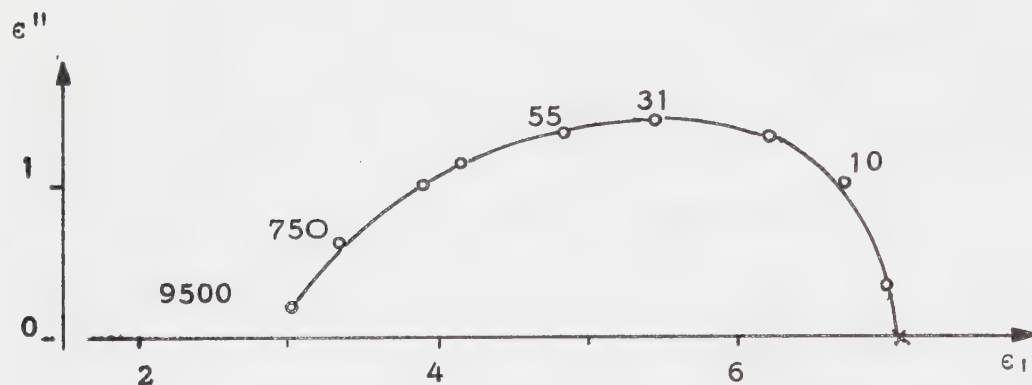


Figure 24

Tricresylphosphate
(f en MHz)

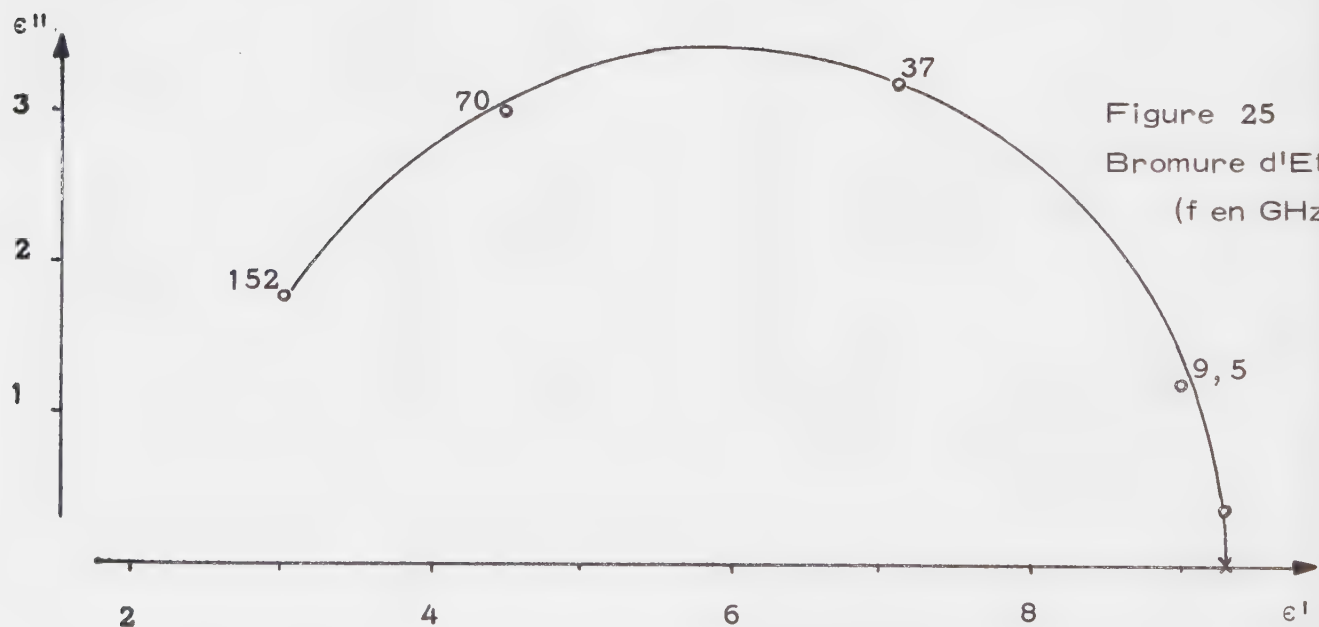


Figure 25

Bromure d'Ethyl
(f en GHz)

BROMURE D'ISOAMYLE + TRICRESYLPHOSPHATE

T = 25°C

1 mole BIA/2 moles TCP

F en MHz	ϵ'	ϵ''
3,1	6,9	0,1
10	6,8	0,31
18	6,87	0,55
31	6,77	0,86
55	6,23	1,16
100	5,36	1,35
150	5,22	1,37
180	4,9	1,35
250	4,52	1,2
450	4,29	1,08
750	3,94	1,
1400	3,6	0,90
2300	3,3	0,82
3000	3,11	0,71
4000	3,04	0,6
9500	2,98	0,4
37500	2,78	0,36

1 mole BIA/3 moles TCP

F en mole MHz	ϵ'	ϵ''
3,1	7,01	0,12
10	6,97	0,4
18	6,83	0,68
31	6,55	1,03
55	5,98	1,3
100	5,18	1,39
150	4,8	1,34
180	4,66	1,31
250	4,27	1,15
450	3,94	0,94
750	3,7	0,82
1000	3,62	0,8
1400	3,57	0,78
1600	3,5	0,79
4000	3,26	0,62
6000	3,04	0,42
9500	2,99	0,31
37500	2,84	0,2

BROMURE D'ISOAMYLE + TRICRESYLPHOSPHATE

T = 25°C

4 moles BIA/1 mole TCP			2 moles BIA/1 mole TCP			1 mole BIA/1 mole TCP		
F en MHz	ϵ'	ϵ''	F en MHz	ϵ'	ϵ''	F en MHz	ϵ'	ϵ''
10	6,5	0,1	18	6,73	0,18	3,1	6,95	0,08
18	6,47	0,11	31	6,74	0,76	18	6,88	0,34
31	6,56	0,13	55	6,64	0,35	31	6,88	0,46
55	6,48	0,18	100	6,5	0,6	55	6,62	0,72
100	6,43	0,26	150	6,3	0,85	100	6,13	1,04
150	6,43	0,44	180	6,18	0,95	150	5,88	1,22
180	6,35	0,54	250	5,82	1,08	180	5,6	1,28
250	6,06	0,68	450	5,48	1,15	250	5,22	1,24
450	5,87	0,88	750	5,01	1,18	450	4,8	1,18
750	5,54	1,06	1400	4,76	1,22	750	4,4	1,11
1200	5,12	1,28	2500	4,18	2,2	1000	4,32	1,10
2400	4,76	1,38	3000	4	2,2	1400	4	1,16
3000	4,58	1,38	4000	3,84	1,16	2000	3,73	1,12
3600	4,54	1,38	5000	3,67	1,1	2300	3,66	1,07
5000	4,3	1,38	6000	3,55	1,03	3000	3,52	0,97
6000	4,10	1,33	7000	3,42	0,92	3500	3,48	0,9
8000	3,94	1,26	9500	3,28	0,8	4000	3,42	0,84
9500	3,8	1,14	37500	2,76	0,47	5000	3,36	0,8
37500	2,8	0,6				6000	3,27	0,75
						7000	3,21	0,68
						9500	3,15	0,6
						37500	2,74	0,26

MELANGES BROMURE D'ISOAMYLE + TRICRESYLPHOSPHATE

à 25 °C, concentrations molaires de Tricresylphosphate, Fréquences en gigahertz

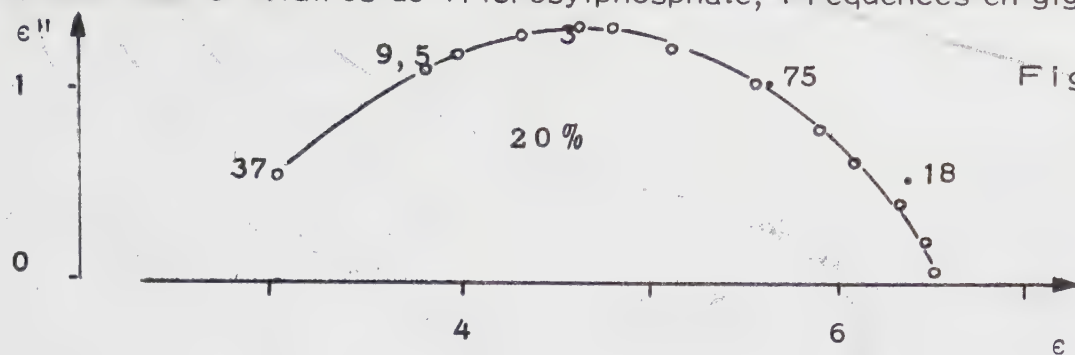


Fig. 26

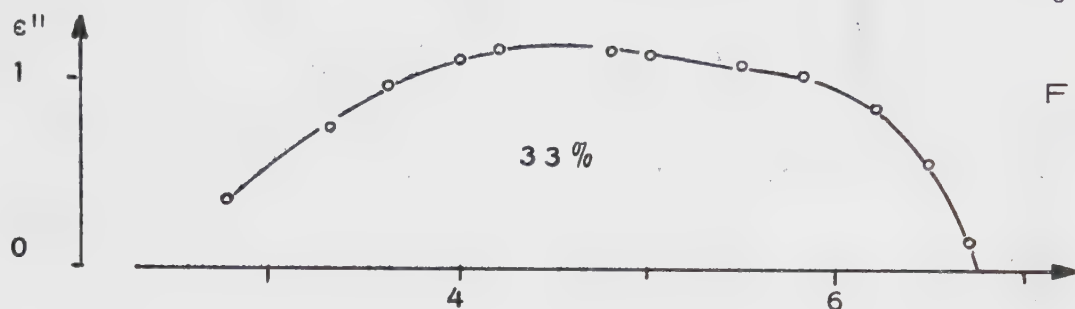


Fig. 27

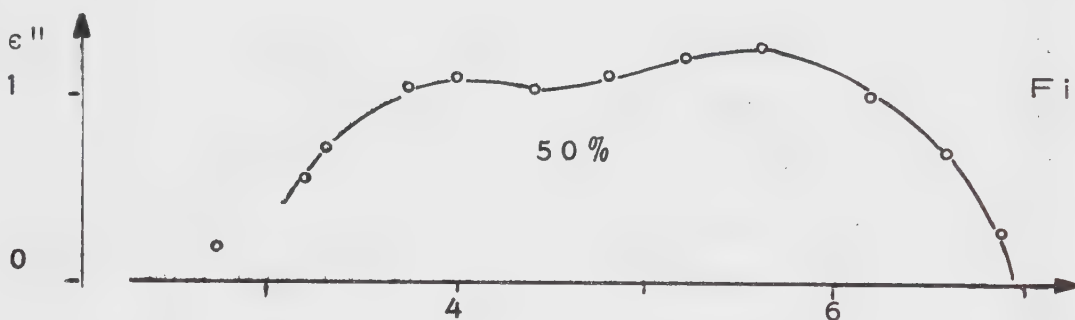


Fig. 28

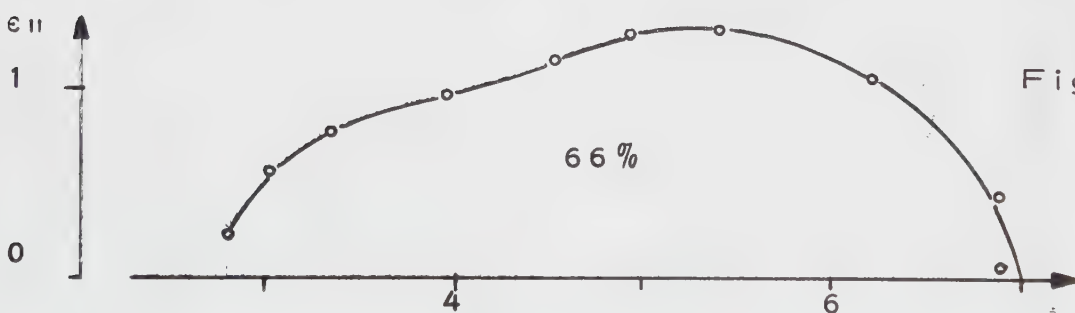


Fig. 29

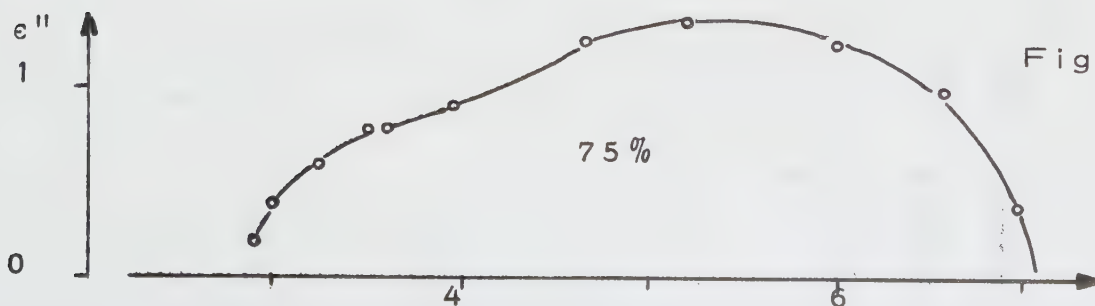


Fig. 30

FIGURE 31

TRICRESYLPHOSPHATE + BROMURE D'ISOAMYLE

à 25°C

concentrations molaires de TRICRESYLPHOSPHATE

—○— 100 %

—▲— 75 %

—+— 66 %

—△— 50 %

—□— 33 %

—■— 20 %

—●— 0 %

ϵ''

1
0.5

1

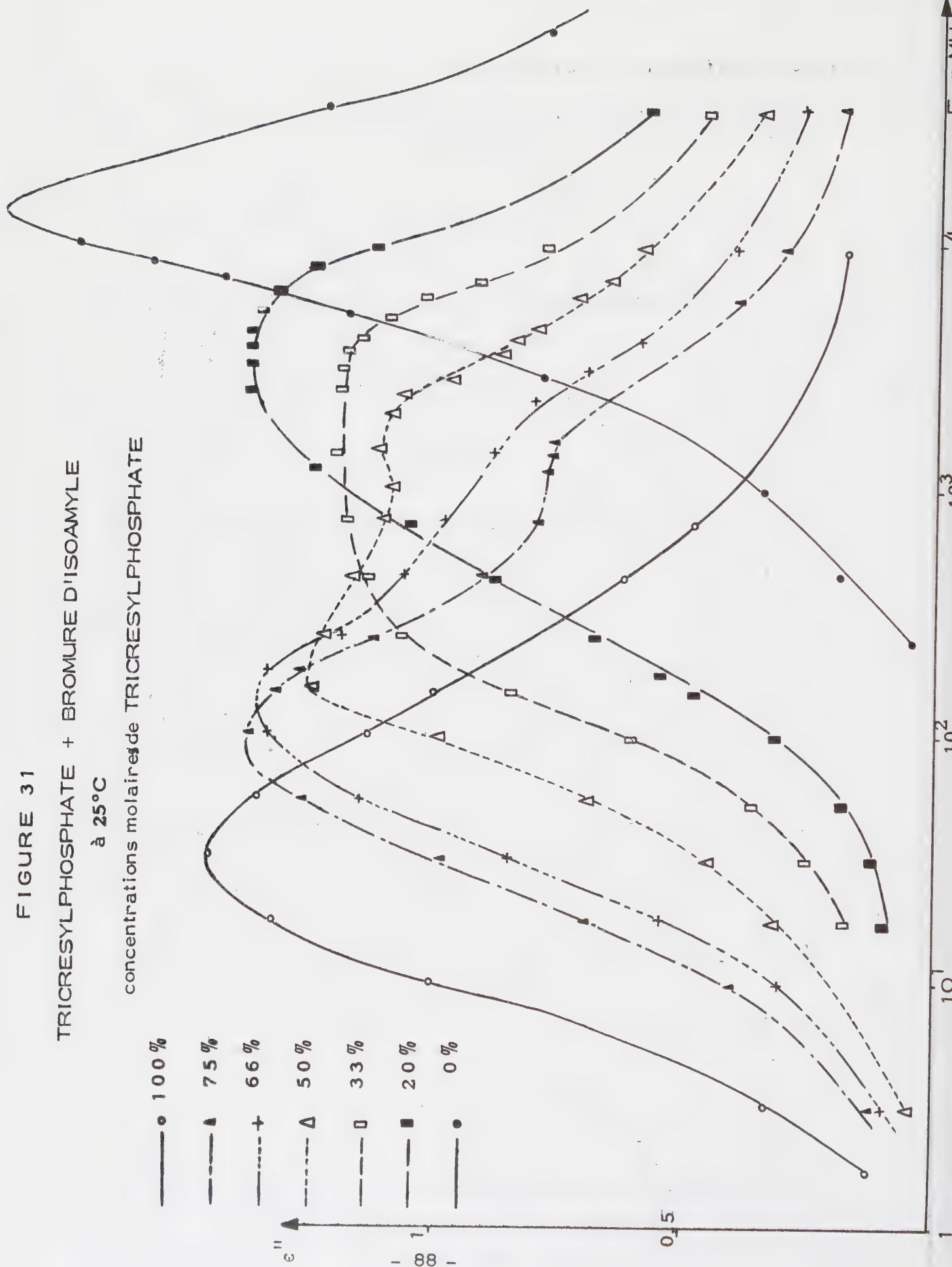
10¹

10²

10³

10⁴

F en MHz



la fréquence (corps purs et mélanges) est présenté sur la figure 31.

Les courbes de la figure 31 montrent ainsi que si l'on a un seul maximum d'absorption pour tous les mélanges sauf un, on peut toutefois considérer que ces courbes sont décomposables en deux domaines distincts mais partiellement superposés. D'autre part, des mesures effectuées en collaboration avec SIXOU et DANSAS et publiées en 1967 montrent qu'en basse température (entre -95°C et -120°C), on observe effectivement, pour de tels mélanges, deux domaines distincts séparés par un minimum d'absorption et que dans ce cas les domaines obtenus sont fortement distribués.

On doit enfin remarquer qu'à 25°C le TRICRESYLPHOSPHATE présente un domaine d'absorption lui-même distribué et dont la fréquence critique est inférieure à celle présentée par le BROMURE D'ISOAMYLE.

5) Mélanges : TRICRESYLPHOSPHATE + BROMURE D'ETHYLE

Dans ce cas le rapport des fréquences critiques des domaines d'absorption ^{présentés} par les constituants purs est de 1600. Sur les tableaux joints sont reportés les résultats expérimentaux, concernant les corps purs et les mélanges, étudiés à 25°C , mélanges contenant respectivement (concentration molaire) 25%, 40% et 50% de TRICRESYLPHOSPHATE. Sur les figures 32 à 34 on a présenté les diagrammes de COLE et COLE relatifs aux mélanges et sur la figure 35, les courbes d'absorption, en fonction de la fréquence, des corps purs et des mélanges.

BROMURE D'ETHYLE + TRICRESYLPHOSPHATE

T = 25°C

3 moles BE + 1 mole TCP			3 moles BE + 2 moles TCP			1 mole BE + 1 mole TCP		
F en GHz	ϵ'	ϵ''	F en GHz	ϵ'	ϵ''	F en GHz	ϵ'	ϵ''
.01	8,35	0	.01	8,05	-	.01	7,9	0,1
.1	8,3	0,08	.055	8,12	0,13	.018	8	0,27
.3	8,28	0,45	.1	8	0,44	.031	7,8	0,52
.45	8,25	0,78	.3	7,6	1,08	.055	7,6	0,85
.75	7,7	1	.45	7,1	1,19	.1	7,2	1,2
1	7,5	1,16	.75	6,8	1,23	.15	6,7	1,25
2	7,24	1,6	1	6,2	1,27	.3	6,3	1,2
3	6,8	1,82	2	5,8	1,4	.45	6,05	1,12
4,5	6,3	2	3	5,25	1,6	.75	5,7	1,13
6	5,85	2,11	6	4,7	1,92	1	5,4	1,16
7	5,8	2,18	8	4,1	1,95	2	5,05	1,25
8	5,52	2,3	9,7	3,6	1,92	3	4,75	1,35
9,7	5,4	2,3	37	3,1	1,3	5	4,35	1,38
37	3,5	1,84	70	2,6	0,6	9,7	3,65	1,28
70	2,8	1,2	152	2,4	0,2	37	3,1	1,76
152	2,3	0,6				70	2,6	0,4
						152	2,4	0,18

MELANGES BROMURE D'ETHYL + TRICRESYLPHOSPHATE

à 25°C; concentrations molaires en tricresylphosphate

fréquences en gigahertz

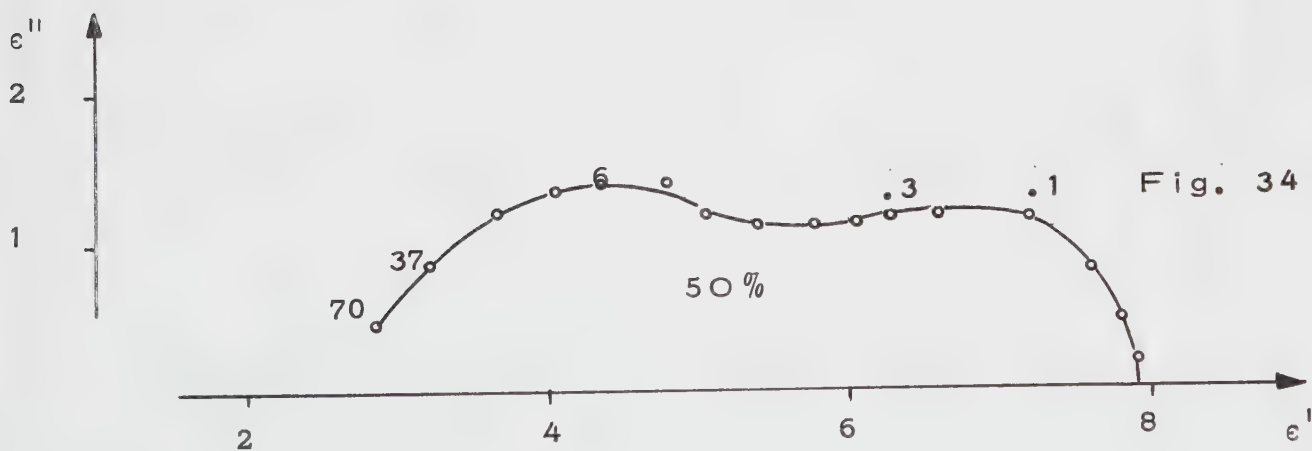
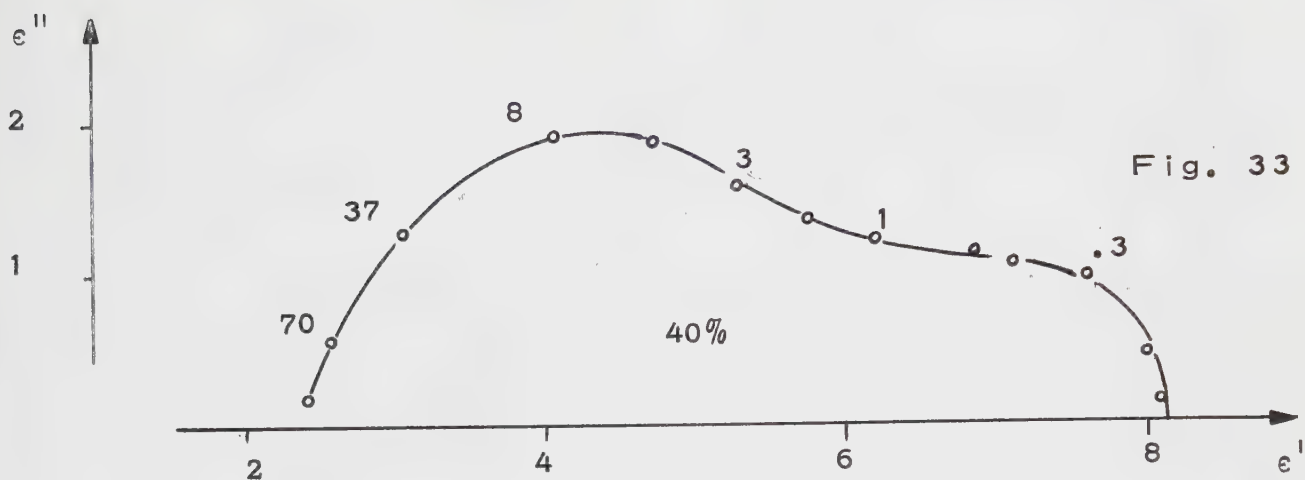
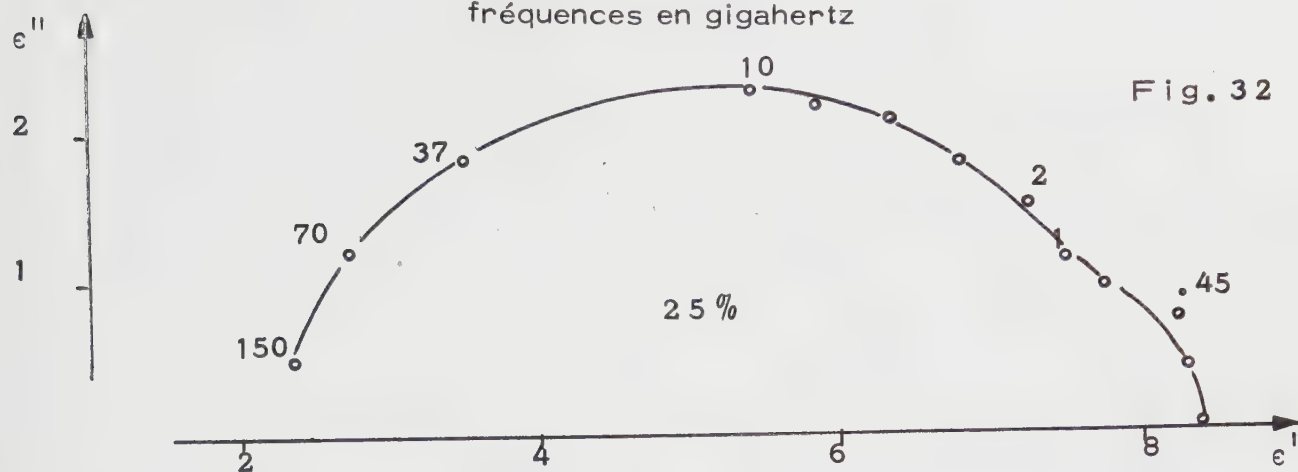
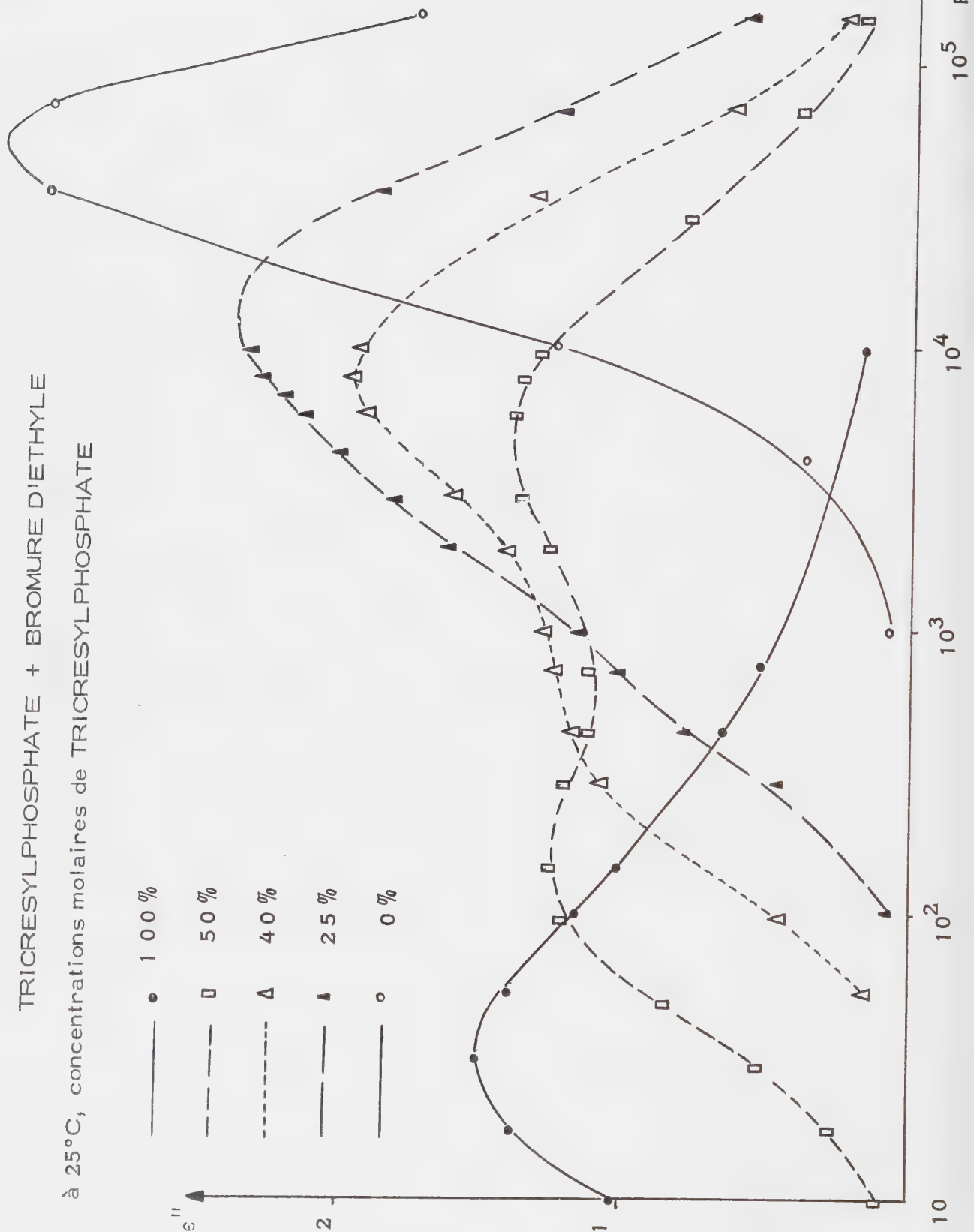


FIGURE 35

TRICRESYLPHOSPHATE + BROMURE D'ETHYLE

à 25°C, concentrations molaires de TRICRESYLPHOSPHATE



Dans ce dernier cas, des mesures à plus basse température ne sont pas nécessaires pour constater que l'on a bien deux domaines d'absorption, les résultats expérimentaux concernant le mélange contenant 50% de TRICRESYLPHOSPHATE montrent que les courbes d'absorption, présentent bien deux maximums séparés.

Mélanges "Non Associé" + "Associé"

Dans le cas des mélanges "non associé" + "associé", nous avons étudié des systèmes binaires constitués à partir des substances énumérées dans le Tableau II, dans lequel nous avons indiqué leurs principales caractéristiques.

A partir de ces substances, nous avons constitué quatre types de mélanges dont nous avons mesuré les variations de la permittivité complexe, en fonction de la fréquence, à 25°C.

1) Mélange : ETHYLE 2 HEXANOL 1 + DI BUTYL PHTALATE

D'après les données du tableau II, dans ce cas, le rapport des fréquences critiques des maximums d'absorption des corps purs est de 6.

Nous avons effectué des mesures en collaboration avec LAURENT et TRAVERS, sur un seul mélange, à 25°C, contenant une proportion molaire d'ETHYL 2 HEXANOL 1 de 80%. Les résultats des mesures montrent qu'on observe un seul domaine d'absorption dont

TABLEAU II

	M	T _f	n _D ²⁰	f _m ²⁵	ε _s ²⁵
DI BUTYL PHTALATE					
C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	-70		0,6	6,56
TRI O-CRESYL PHOSPHATE					
C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	386	-30	1,5575	0,03	7,05
BROMURE D'ISOAMYLE	151	-111	1,4239	12,5	6,13
ETHANOL					
C ₂ H ₆ O	46	-117	1,3611	1	24,35
ETHYL 2 HEXANOL 1					
C ₈ H ₁₈ O	130	-76	1,4323	0,12	7,6
3 METHYL HEPTANEDIOL 2,4					
C ₈ H ₁₈ O ₂	146		1,4459	0,025	18,3

M : masse molaire ; T_f : point de fusion ; n_D²⁰ : indice de réfraction à 20°C ; f_m²⁵ : fréquence (en gigahertz) du maximum d'absorption à 25°C ; ε_s²⁵ : permittivité statique à 25°C

l'amplitude maximale est inférieure à celle mesurée pour les corps purs ; ensuite le domaine observé dans le cas du mélange est très fortement distribué.

Toutes les mesures effectuées en plus basse température confirment ces résultats.

2) Mélanges : ETHANOL + TRICRESYLPHOSPHATE

Dans ce cas le rapport des fréquences critiques des domaines d'absorption des corps purs est de 30.

Nous avons mesuré les variations de la permittivité complexe, à 25°C, en fonction de la fréquence, pour trois mélanges contenant respectivement (concentration molaire) 33% , 75% et 88 % d'ETHANOL. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans les tableaux joints ; nous avons tracé les spectres d'absorption des corps purs et des mélanges figure 36. On constate que dans le cas des mélanges, apparaît, à 25°C, un seul domaine d'absorption, intermédiaire entre ceux des corps purs, en amplitude et en fréquence.

Par contre, à basse température, comme il a été publié en 1967 en collaboration avec SIXOU et DANSAS, on observe deux domaines d'absorptions dont les fréquences des maxima sont d'autant plus voisines de celles des corps purs que la proportion d'ETHANOL dans les mélanges est faible. L'amplitude du domaine haute fréquence étant déjà très faible: pour une concentration molaire de 50%, il n'a pas été possible de diminuer

Mélanges binaires ETHANOL + TRICRESYL PHOSPHATE

(concentration molaire)

T = 25°C

1 ETHANOL + 2 TCP			3 ETHANOL + 1 TCP			8 ETHANOL + 1 TCP		
F en MHz	ϵ'	ϵ''	F en MHz	ϵ'	ϵ''	F en MHz	ϵ'	ϵ''
3,1	8,75	0,02	3,1	13,4	2,37	3,1	17,70	5,9
5,5	8,72	0,22	5,5	13,4	1,45	5,5	17,90	3,5
10	8,67	0,50	10	13,4	0,92	10	17,95	2,26
18	8,44	0,91	18	13,35	0,80	18	17,70	1,32
31	8,05	1,45	31	13,4	0,97	31	17,50	1,21
55	7,18	2,07	55	13,09	1,47	55	17,52	1,42
70	6,76	2,23	70	12,78	1,74	70	17,34	1,68
100	5,92	2,32	100	12,79	2,49	100	16,81	2,15
150	5,28	2,20	150	11,89	3,29	150	16,72	3,25
180	4,98	2,12	180	12,06	3,54	180	16,25	3,70
250	4,60	1,73	250	10,65	4,21	250	15,40	4,72
300	4,37	1,57	300	9,75	4,39	300	14,47	5,29
450	4,14	1,26	450	8,08	4,37	450	12,86	6,59
500	3,91	1,21	500	7,82	4,69	500	11,87	6,74
700	3,75	0,90	700	7,12	4,38	700	10,39	6,89
900	3,60	0,79	750	6,91	3,93	900	8,97	6,61
1300	3,60	0,72	900	6,26	3,63	1050	7,84	5,55
1700	3,47	0,59	1050	5,99	3,23	1300	7,60	4,80
2700	3,32	0,48	1300	5,65	2,87	1700	7,20	4,33
5100	3,20	0,37	1700	5,42	2,55	2700	6,11	3,83
7500	2,90	0,28	2700	4,79	1,85	4300	5,03	2,63
			4300	4,30	1,37	7500	4,19	1,96
			5100	4,58	1,03			
			9600	4	1			
			37500	3,25	0,60			

FIGURE 36

ETHANOL + TRICRESYLPHOSPHATE

à 25°C, concentrations molaires d'ETHANOL

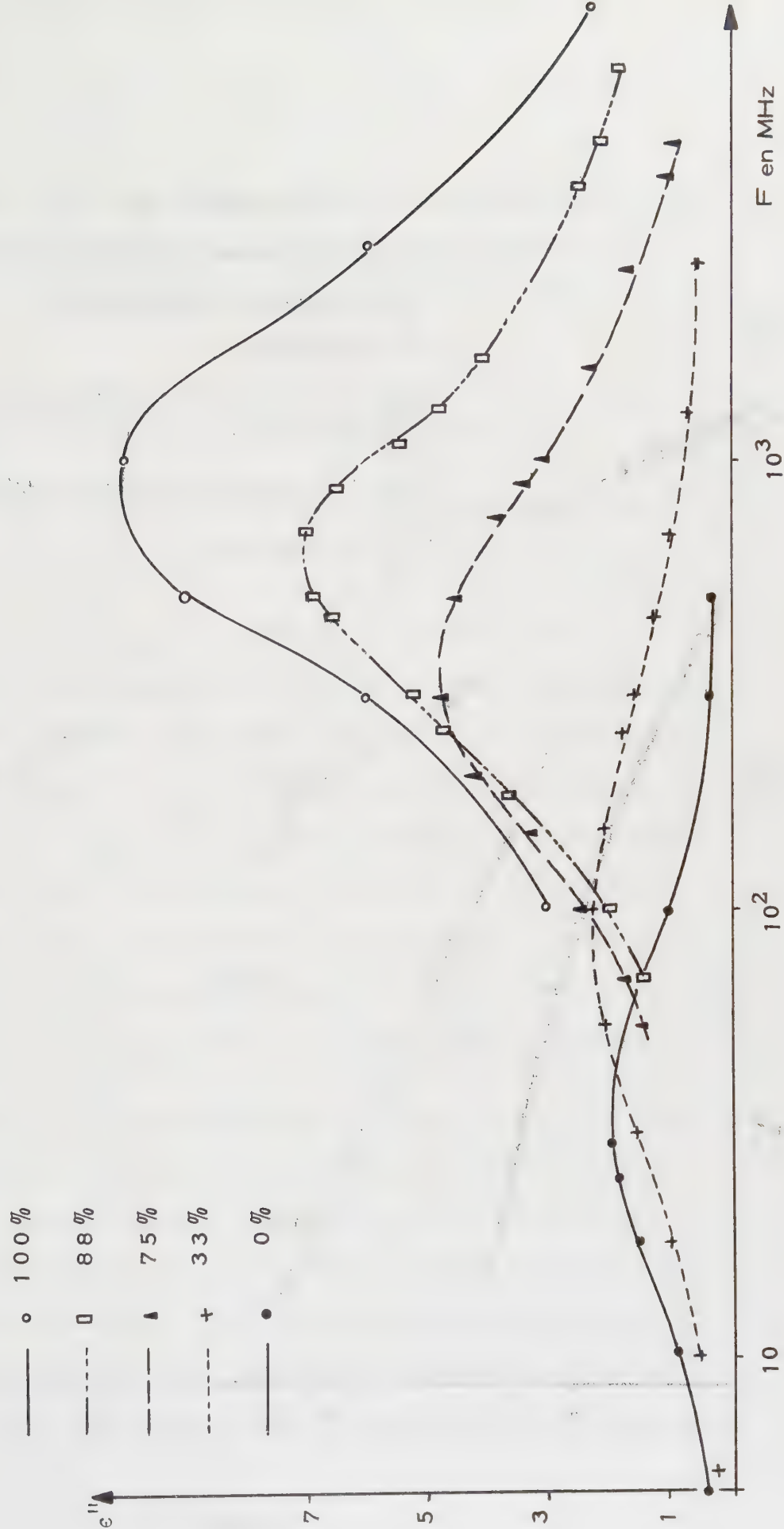
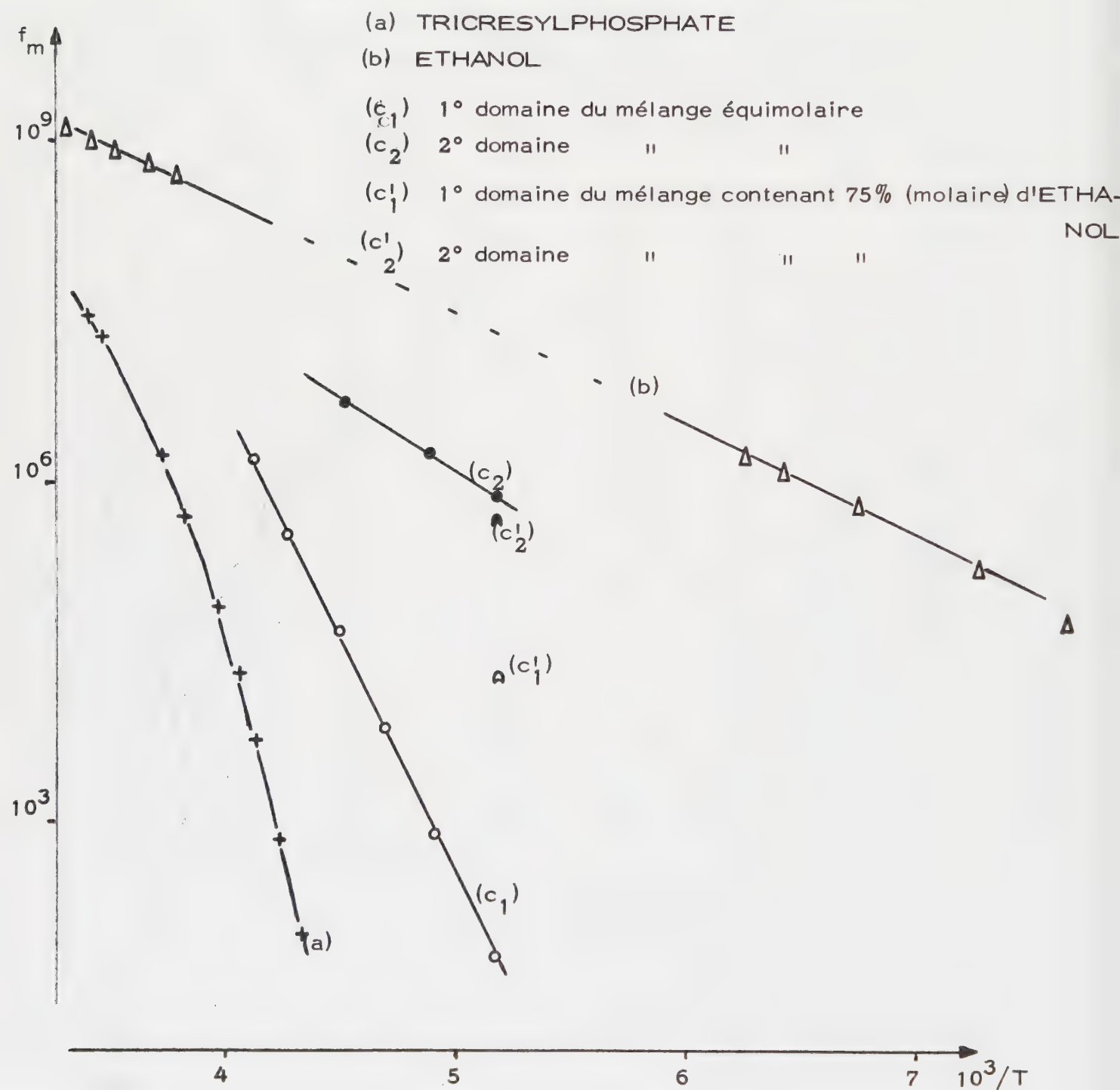


FIGURE 37

Fréquences des maximums d'absorption en fonction de $1/T$



plus la concentration d'alcool. La figure 37 illustre les résultats obtenus en basse température, en représentant, en fonction de l'inverse de la température, la fréquence des maximums d'absorption des corps purs et des mélanges.

3) Mélanges : ETHYL 2 HEXANOL 1 + BROMURE D'ISOAMYLE

Dans ce cas, le rapport des fréquences des maximums d'absorption présentés par les corps purs est de 125, à la température ambiante.

Les résultats des mesures effectuées en collaboration avec COLLOM et PERRIN sur six mélanges différents, contenant respectivement (concentration molaire) : 25%, 33%, 50%, 66%, 80% et 84 % d'ETHYL-2 HEXANOL-1, sont rassemblés dans les tableaux joints. Figure 38, nous avons tracé les spectres d'absorption de ces mélanges ainsi que ceux des corps purs, les figures 39 à 44 présentent les diagrammes de COLE et COLE relatifs aux mélanges. Dans le cas de ces mélanges, bien que les spectres d'absorption obtenus ne présentent pas deux maximums, une décomposition en deux domaines partiellement superposés est possible.

Des mesures effectuées en basse température ont montré, dans le cas de ces mélanges, que l'on obtenait effectivement deux maximums distincts comme on peut le constater sur les figures 45 à 50. On notera d'ailleurs à ce propos, que tout le spectre d'absorption du mélange étudié, ne figure pas sur ces graphiques, par suite du domaine nécessairement limité dans lequel peuvent être effectuées des mesures précises ; on voit donc que l'étude des domaines d'absorption d'une substance polaire nécessite

BROMURE D'ISOAMYLE + ETHYL -2 HEXANOL-1

T = 25°C

1 mole BIA/2 moles E ₂ H ₁			1 mole BIA/4 moles E ₂ H ₁			1 mole BIA/5 moles E ₂ H ₁		
F en GHz	ε'	ε''	F en GHz	ε'	ε''	F en GHz	ε'	ε''
0,01	5,4	0	0,01	5,61	0,05	0,0031	5,76	0
0,018	5,4	0,1	0,018	5,58	0,19	0,01	5,76	0,16
0,031	5,43	0,16	0,031	5,56	0,26	0,018	5,7	0,27
0,055	5,41	0,25	0,055	5,5	0,41	0,031	5,75	0,41
0,1	5,38	0,44	0,1	5,24	0,67	0,055	5,63	0,61
0,18	4,96	0,66	0,18	4,9	0,91	0,1	5,23	0,95
0,25	4,86	0,76	0,25	4,65	0,98	0,18	4,65	1,17
1	4,3	0,82	0,8	4,06	0,8	0,25	4,35	1,16
2	3,9	0,84	1	3,81	0,72	0,8	3,8	0,85
3	3,8	0,85	2	3,56	0,69	1	3,6	0,78
4	3,6	0,87	3	3,3	0,7	2	3,3	0,65
6	3,4	0,83	4	3,16	0,71	3	3,1	0,64
9,5	3,03	0,76	6	2,9	0,65	4	3,0	0,62
37,5	2,58	0,4	8	2,9	0,62	6	2,8	0,62
			9,5	2,72	0,6	8	2,7	0,58
			37,5	2,3	0,32	9,5	2,7	0,53
						37,5	2,2	0,29

BROMURE D'ISOAMYLE + ETHYL 2 HEXANOL 1

T = 25°C

3 moles BIA/1 mole E ₂ H ₁			2 moles BIA/1 mole E ₂ H ₁			1 mole BIA/1 mole E ₂ H ₁		
F en GHz	ε'	ε''	F en GHz	ε'	ε''	F en GHz	ε'	ε''
0,055	5,5	0,02	0,055	5,5	0,05	0,031	5,4	0,11
0,1	5,5	0,05	0,1	5,52	0,1	0,1	5,4	0,34
0,18	5,55	0,11	0,18	5,5	0,17	0,18	5,3	0,48
0,25	5,51	0,18	0,25	5,47	0,22	0,25	5,25	0,55
0,8	5,44	0,36	0,8	5,4	0,45	0,8	4,7	0,8
1,4	5,32	0,7	1	5,3	0,5	1,2	4,6	0,87
2	5,25	0,87	1,4	5,15	0,6	1,8	4,35	0,92
2,5	5,2	0,98	1,8	5,05	0,75	3	4,18	1
3	5,0	1,15	2,2	5,0	0,85	4	4,05	1
5	4,82	1,38	3	4,75	1	5	3,95	1
6	4,74	1,42	4	4,62	1,06	6	3,75	0,98
8	4,45	1,45	5	4,5	1,12	9,5	3,62	0,94
9,5	4,10	1,35	6	4,4	1,12	37,5	2,7	0,42
37,5	2,6	0,85	8	4	1,1			
			37,5	2,5	0,5			

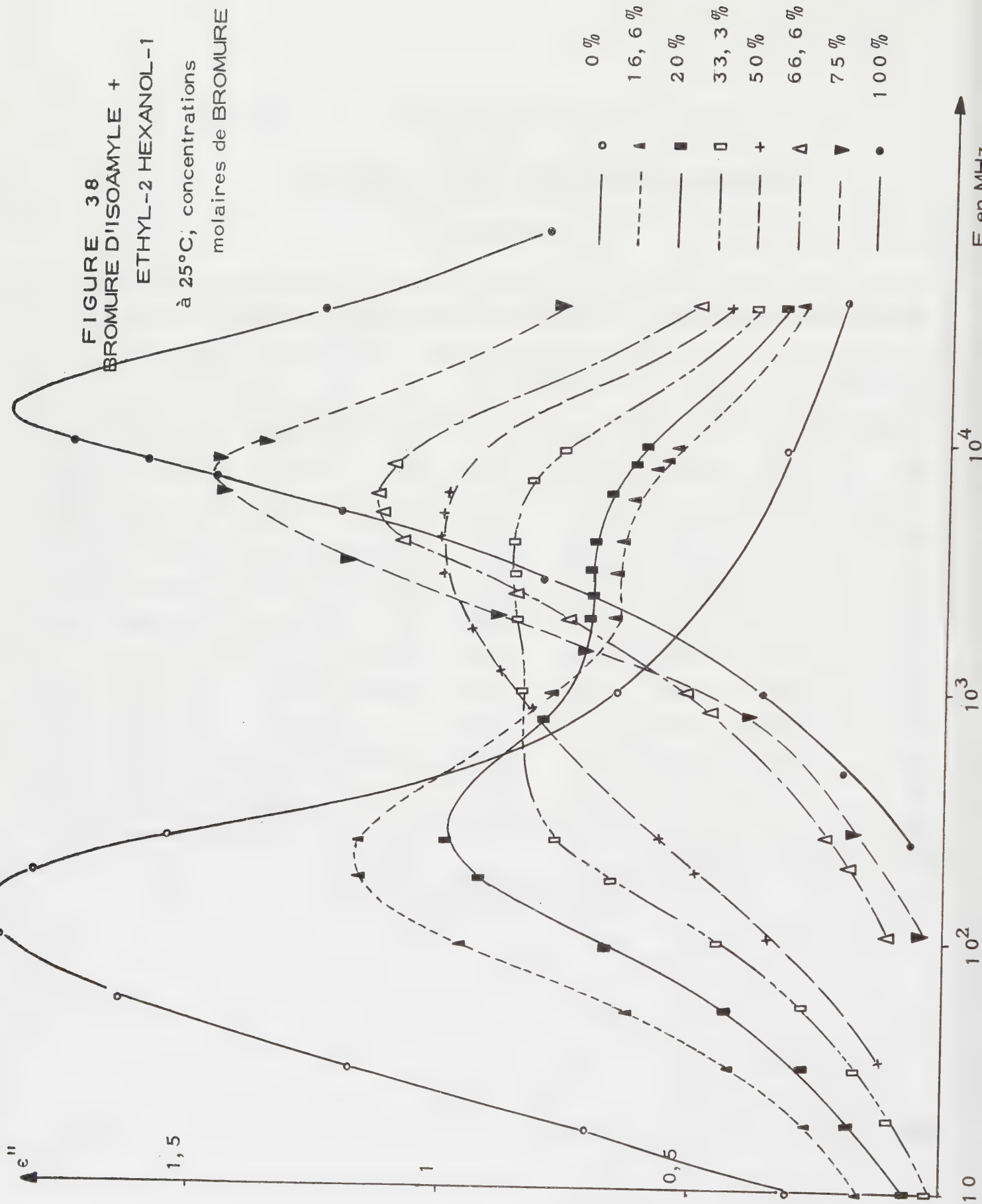
FIGURE 38

BROMURE D'ISOAMYLE +

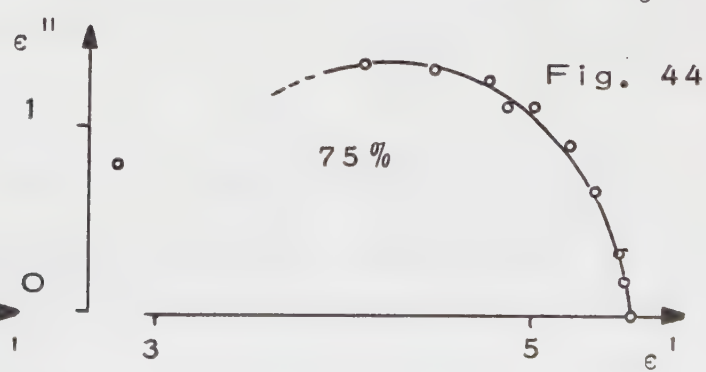
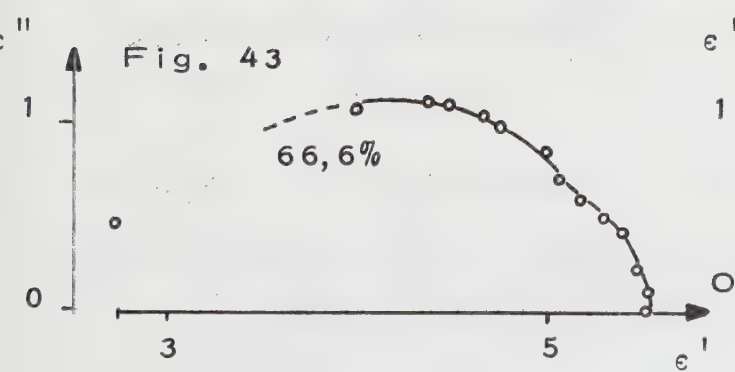
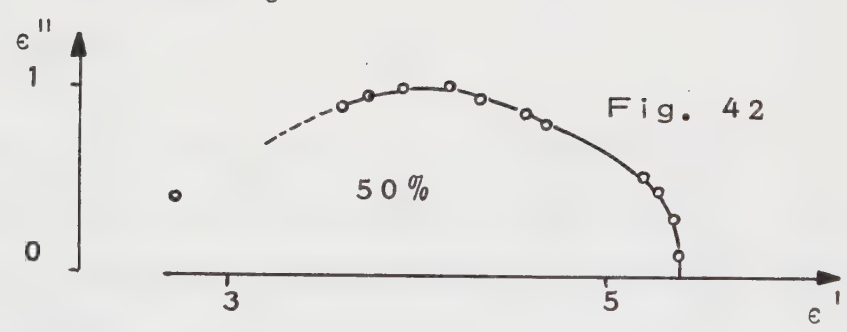
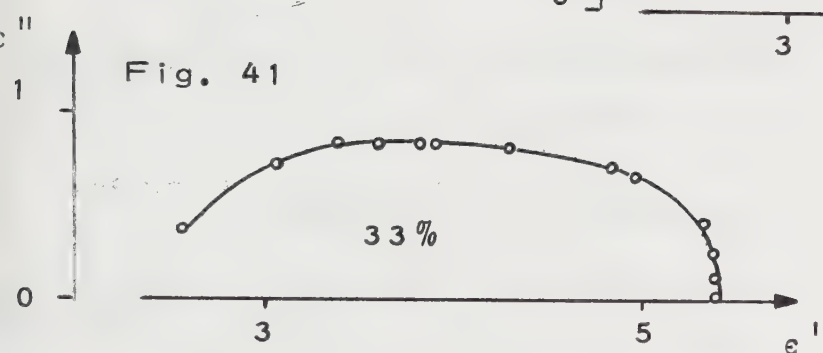
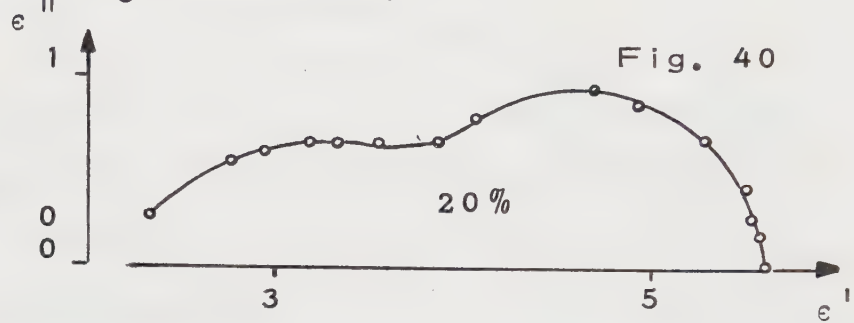
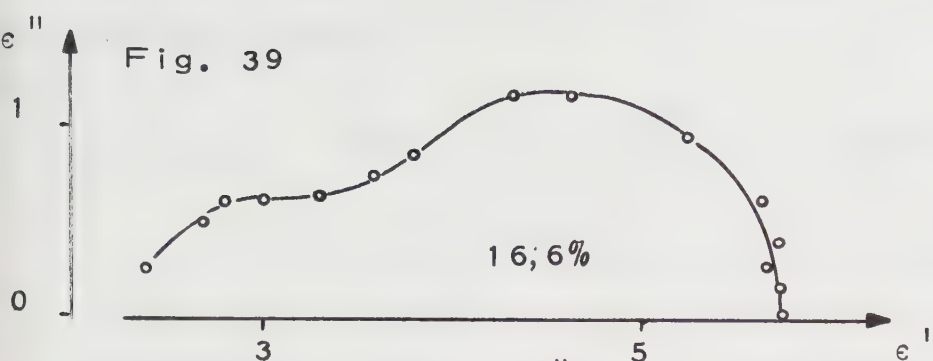
ETHYL-2 HEXANOL-1

à 25°C; concentrations

molaires de BROMURE



MELANGES BROMURE D'ISOAMYLE + ETHYL-2-HEXANOL-1
à 25°C, pour différentes concentrations molaires de Bromure

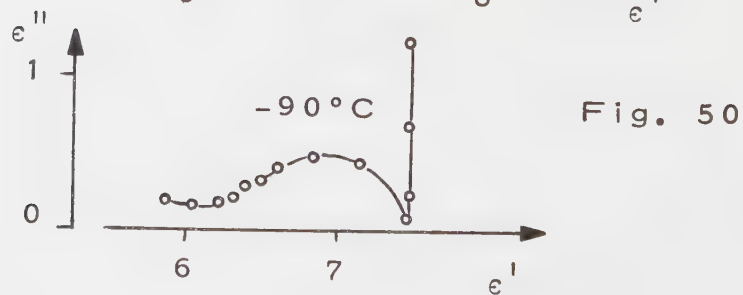
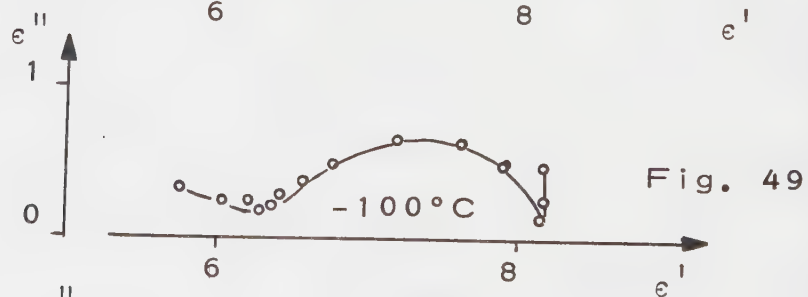
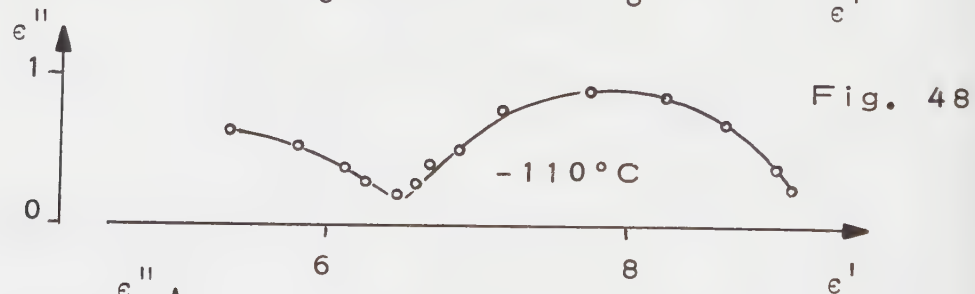
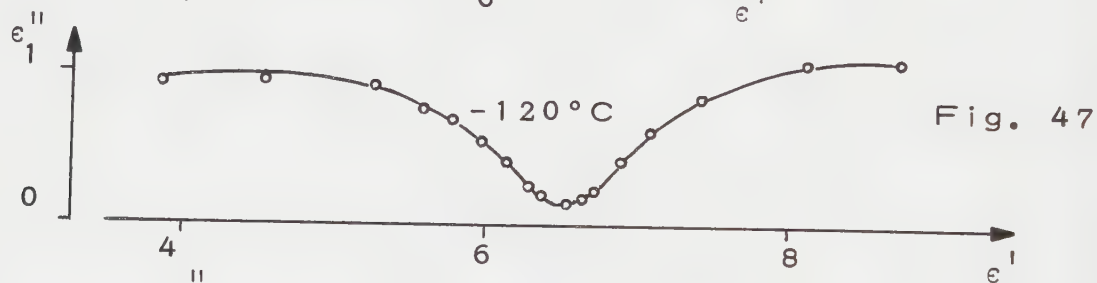
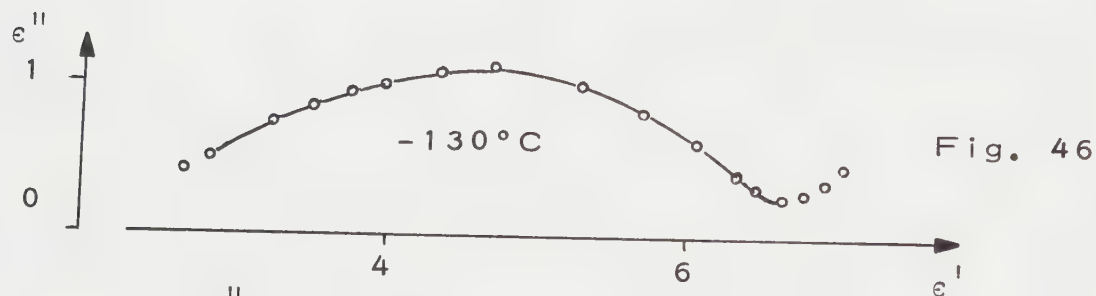
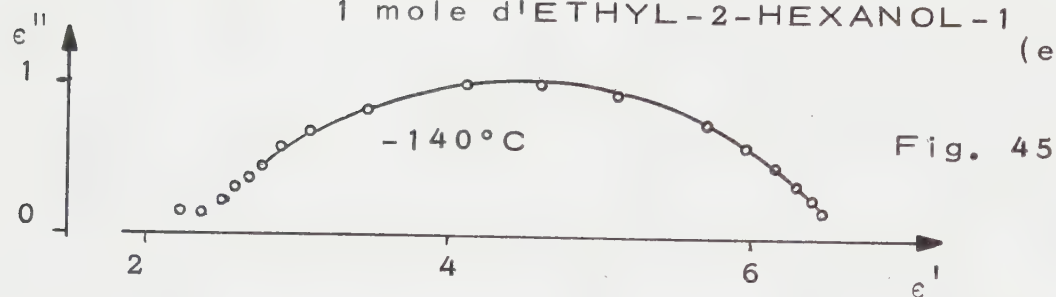


2 moles de BROMURE D'ISOAMYLE

+

1 mole d'ETHYL-2-HEXANOL-1

(entre 100 Hz et 5 MH)



de prendre beaucoup de précautions et de pouvoir effectuer un grand nombre de mesures.

4) Mélanges : 3 METHYL HEPTANEDIOL 24 + BROMURE D'ISOAMYLE

Dans le cas de ce système binaire, le rapport des fréquences des maximums d'absorption présentés par les corps purs est de 500 à la température ambiante.

Nous avons effectué des mesures, à 25°C, sur quatre mélanges; les mesures sont rassemblées dans les tableaux joints. Sur les figures 51 à 54 ont été tracés les diagrammes de COLE et COLE correspondants et sur la figure 55 sont représentées les variations de l'absorption en fonction de la fréquence pour les corps purs et les quatre mélanges.

Dans le cas de ces mélanges, tous les spectres obtenus présentent bien deux maximums distincts.

Mélanges : "Associé" + "Associé"

Ce type de mélanges ayant été étudié par un certain nombre d'auteurs, principalement pour examiner la complexation entre les alcools, nous n'avons effectué, dans ce cas, que très peu de mesures en haute fréquence et haute température. Nous ne présenterons donc ici que les résultats concernant deux exemples

Mélanges : METHANOL + 3 METHYL HEPTANEDIOL 2, 4

Nous avons étudié deux solutions contenant respectivement 50% et 66%

Mélanges de 3 METHYL HEPTANE DIOL 2,4 et de BROMURE d'ISOAMYLE
à 25°C CONCENTRATION (MOLAIRE) de BROMURE d'ISOAMYLE

50%		
F _{MHz}	ε'	ε''
3,1	12,1	0,7
10	12,03	0,8
18	12,02	1,3
55	10,6	2,6
100	8,9	3,2
180	7,25	3
250	6,25	2,6
450	5,8	1,9
750	5,23	1,5
1400	4,8	1,5
3000	4,4	1,4
6000	4	1,2
9500	3,6	1
37500	2,6	0,4

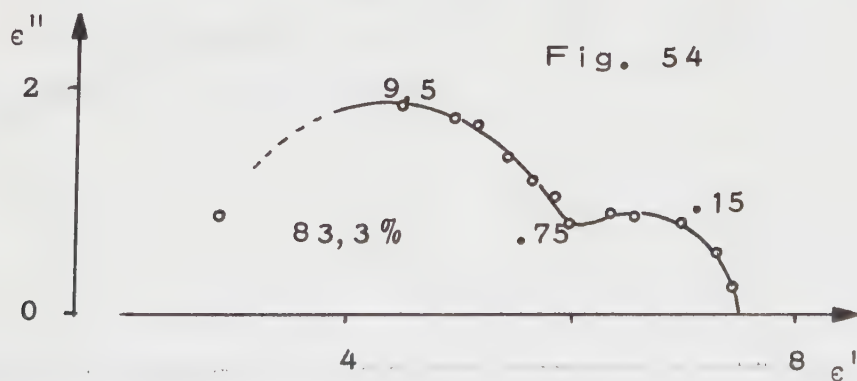
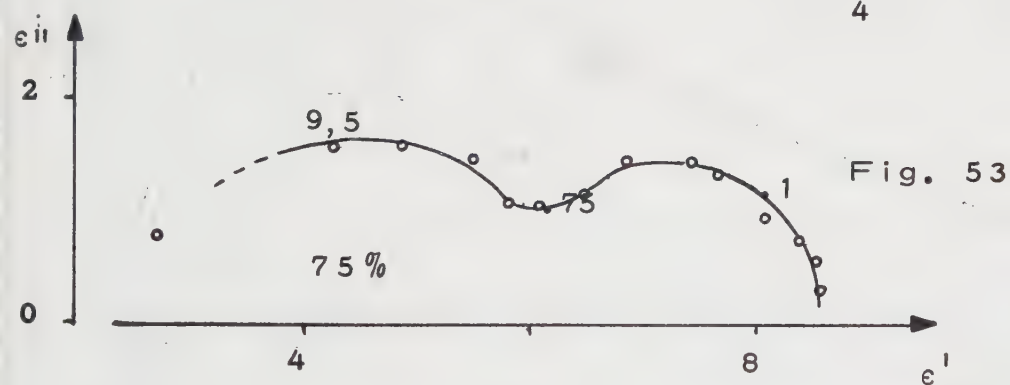
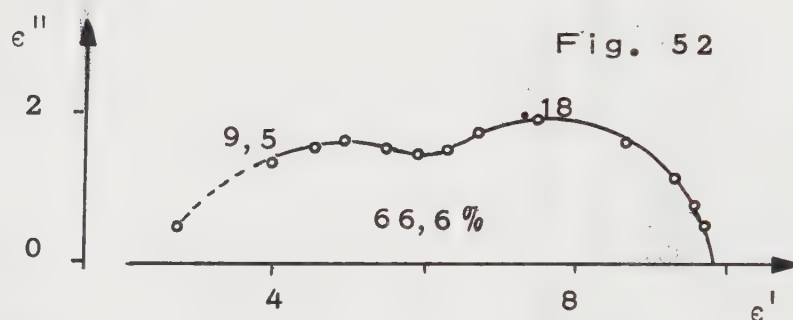
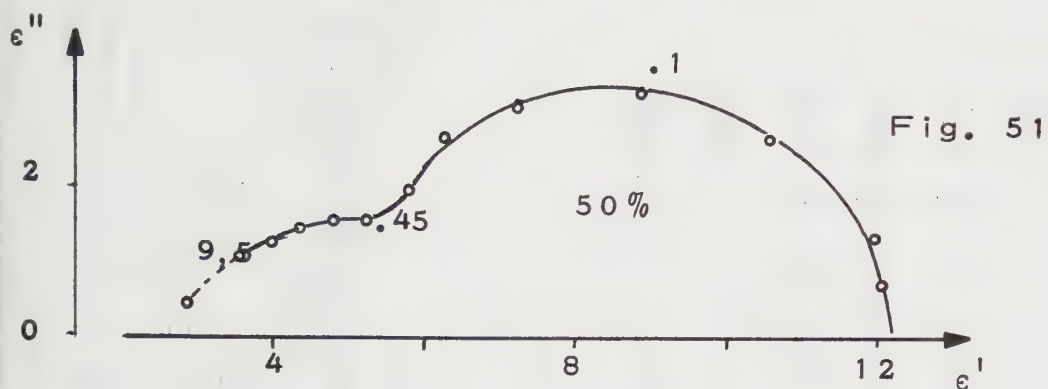
75%		
F _{MHz}	ε'	ε''
3,1	8,6	0,6
10	8,6	0,4
18	8,54	0,4
55	8,4	0,8
100	8,1	1
150	7,7	1,4
180	7,45	1,5
250	6,9	1,5
450	6,5	1,25
750	6,1	1,15
1400	5,8	1,26
3000	5,5	1,55
6000	4,9	1,65
9500	4,3	1,65
37500	2,7	0,8

66,6%		
F _{MHz}	ε'	ε''
3,1	9,75	0,6
10	9,7	0,38
18	9,6	0,9
55	9,3	1,25
100	8,65	1,75
180	7,5	2
250	6,7	1,8
450	6,3	1,6
750	5,9	1,5
2000	5,5	1,6
3000	5,4	1,6
5000	4,9	1,65
6000	4,6	1,6
9500	4	1,4
37500	2,6	0,6

83,3%		
F _{MHz}	ε'	ε''
3,1	7,45	0,21
10	7,5	0,11
18	7,42	0,18
55	7,45	0,34
100	7,33	0,55
150	7,03	0,8
180	6,96	0,78
250	6,62	0,9
450	6,36	0,9
750	6,01	0,8
1400	5,9	1,04
2000	5,72	1,2
3000	5,42	1,42
6000	5,25	1,7
8000	5	1,7
9500	4,5	1,9
37500	2,9	0,9

BROMURE D'ISOAMYLE + 3-METHYL HEPTANEDIOL 2-4

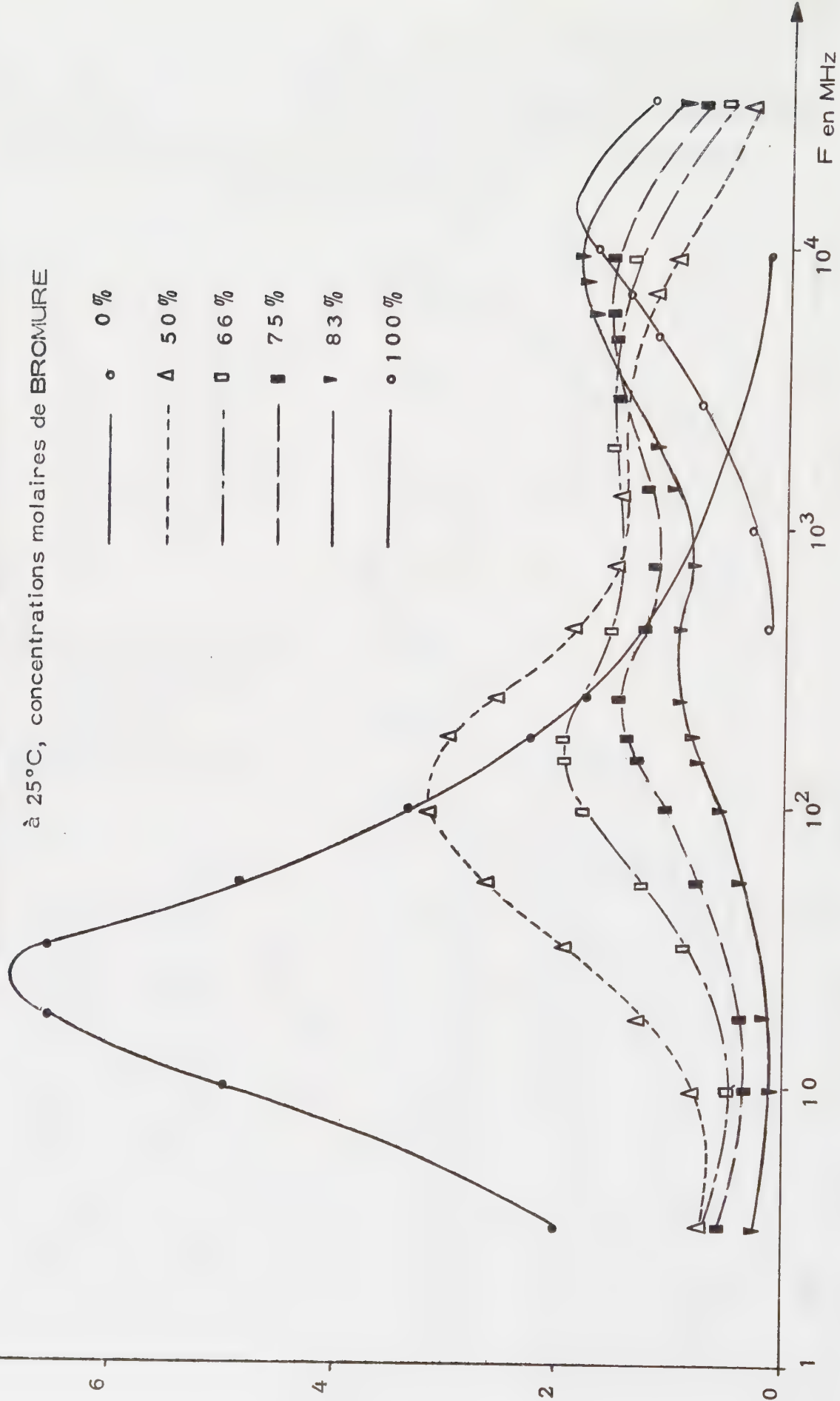
à 25°C, pour différentes concentrations molaires de BROMURE
fréquences en gigahertz



ϵ''

FIGURE 55

BROMURE D'ISOAMYLE + 3-METHYL HEPTANEDIOL 2-4
à 25°C, concentrations molaires de BROMURE



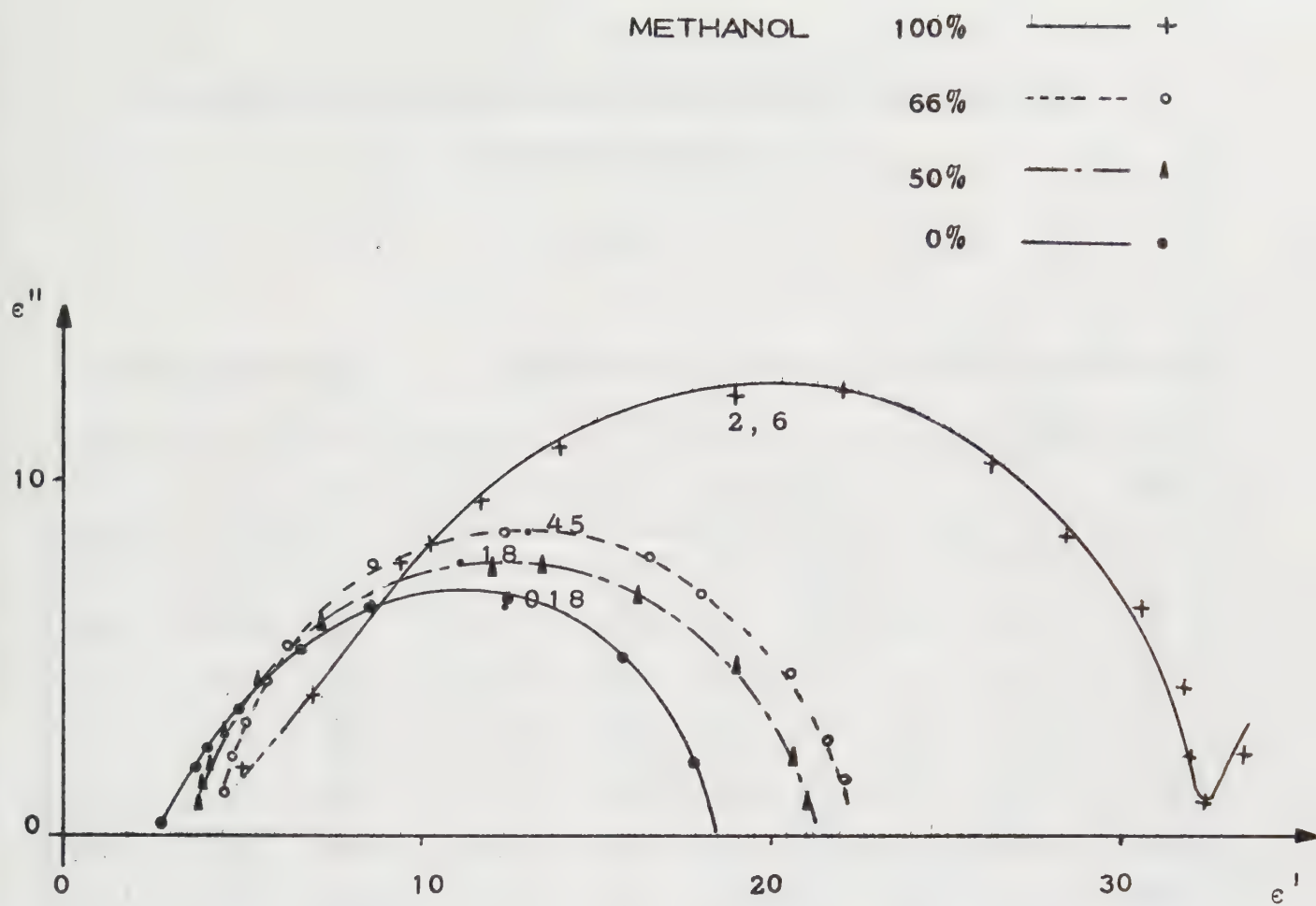


Figure 56

3-METHYL HEPTANEDIOL 2-4 + METHANOL

à 25 °C

pour différentes concentrations de

METHANOL

fréquences en gigahertz

SOLUTIONS BINAIRES DE 3 METHYL HEPTANE DIOL 2, 4

ET DE METHANOL

T = 25°C

CONCENTRATION (MOLAIRE) DE METHANOL

50 %

66 %

METHANOL PUR

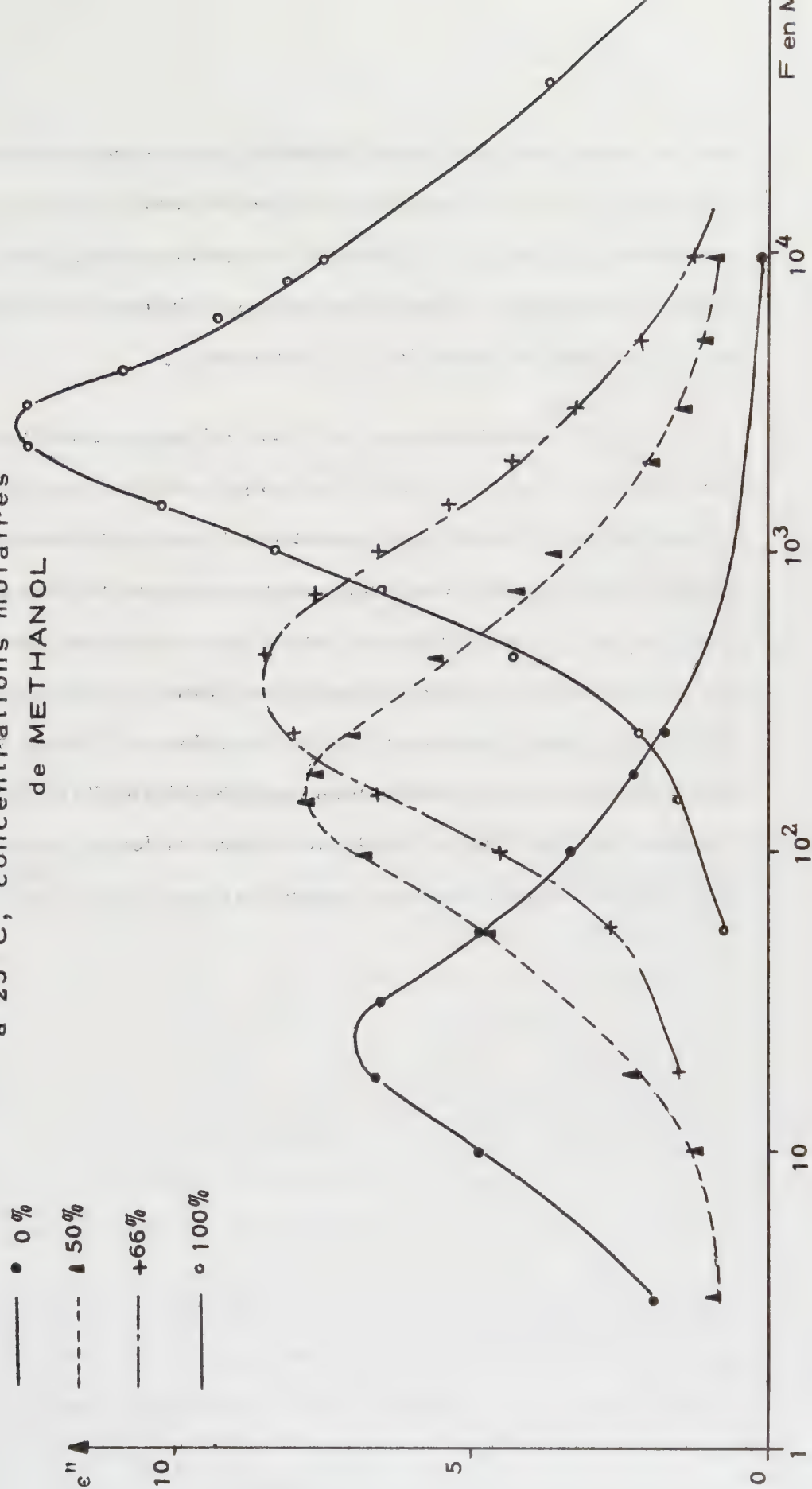
F _{MHz}	ε'	ε''
3, 1	20, 97	1, 03
10	21, 4	1, 3
18	20, 9	2, 4
55	19, 05	4, 8
100	16, 25	6, 8
150	13, 4	7, 8
180	12, 03	7, 4
250	9, 3	7
450	7, 2	5, 7
750	5, 5	4, 3
1000	4, 6	3, 7
1400	4, 3	2, 2
2000	4, 1	1, 95
3000	3, 8	1, 4
5000	3, 7	1
9500	3, 4	0, 9

F _{MHz}	ε'	ε''
18	22, 2	1, 6
55	21, 7	2, 6
100	20, 6	4, 5
150	19, 7	6, 7
180	17, 9	6, 7
250	16, 6	7, 9
450	12, 4	8, 4
750	8, 7	7, 7
1000	8, 3	6, 5
1400	6, 3	5, 3
2000	5, 7	4, 3
3000	5, 03	3, 2
5000	4, 85	2, 1
9500	4, 5	1, 2

F _{MHz}	ε'	ε''
10	33, 5	2, 2
55	32, 5	0, 8
150	32	1, 6
250	31, 9	2, 2
450	31, 8	4, 3
750	30, 6	6, 5
1000	28, 2	8, 4
1400	26, 2	10, 2
2300	22	12, 4
2600	19	12, 3
3000	17, 2	12, 4
4000	14, 1	10, 8
6000	11, 8	9, 3
8000	10, 4	8, 1
9500	9, 5	7, 6
37500	7	3, 9
71000	5	1, 8

FIGURE 57

3-METHYL HEPTANEDIOL 2-4 + METHANOL
à 25°C, concentrations molaires
de METHANOL



(concentration molaire) de METHANOL. Les résultats expérimentaux concernant ces deux mélanges et le METHANOL pur sont reportés sur les tableaux joints. La figure 56 présente les diagrammes de COLE et COLE des mélanges et des corps purs et la figure 57, les variations de l'absorption en fonction de la fréquence.

On remarquera sur la figure 56 que les distributions de temps de relaxation, dans le cas des mélanges, semblent plus faibles que dans le cas des corps purs ; mais après avoir fait cette remarque concernant la forme générale des courbes, nous avons procédé à une étude plus attentive de la répartition en fréquence et nous avons alors constaté que les largeurs des courbes d'absorption étaient en fait, très voisines. Dans le cas des corps purs, le spectre d'absorption est décrit selon certains auteurs par les expressions de DAVIDSON et COLE rappelées au chapitre III ; par contre, dans le cas des mélanges, cette expression déjà contestée pour les corps purs n'est plus du tout applicable.

CHAPITRE VII

ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Mélanges "Non Associé" + "Non Associé"

Nous devons tout d'abord souligner que pour ce type de mélanges alors que tous les auteurs antérieurs n'avaient mis en évidence expérimentalement qu'un seul domaine d'absorption, les résultats que nous avons présentés au chapitre précédent montrent que, dans certains cas, on observe indubitablement deux maximums distincts d'absorption (exemple : mélanges BROMURE d'ETHYLE + TRICRESYL PHOSPHATE).

BROMURE et de
DENNEY, en 1959 a étudié des mélanges de ^VCHLORURE d'ISO-BUTYLE, à basse température. Dans ces conditions, le rapport des fréquences des maximums d'absorption pour les corps purs varie entre 30 et quelques milliers ; or il n'observe qu'un seul domaine d'absorption, convenablement décrit par les expressions de DAVIDSON et COLE, pour lesquelles le terme β était compris entre les valeurs du même paramètre pour les corps purs à la même température. L'ensemble de ses résultats expérimentaux est présenté dans le tableau I.

Au contraire, dans les mesures que nous avons présentées dans le chapitre précédent, dans le cas BROMURE d'ISOAMYLE + TRICRESYL PHOSPHATE en basse température, alors que les spectres des corps purs

T°K	ϵ_s	ϵ_1	β	$\beta \tau \cdot 10^7 (\text{sec})$	Bromure pur		Chlorure pur	
					β	$\beta \tau \cdot 10^7$	β	$\beta \tau \cdot 10^7$
142,3	15,35			0,012				
133,7	16,39			0,047				
130,8	16,74			0,072				
124	17,59			0,39	0,6	2,6		
121,5	17,78			0,88				
118,9	18,22	2,77	0,59	2,1	0,58	16,1		
115,9	18,57	2,79	0,57	9,1				
113,6	18,7	2,81	0,56	31,0	0,55	274	0,6	3,82
111,4	18,8	2,83	0,55	145,0	0,53	1690		
109,6	18,9	2,84	0,53	454,0	0,52	10200	0,58	16,2
108,2	19,1	2,85	0,51	1300,0			0,55	90,2
105,6		2,88	0,50	6900,0			0,53	571

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (1 + j\omega\tau)^\beta$$

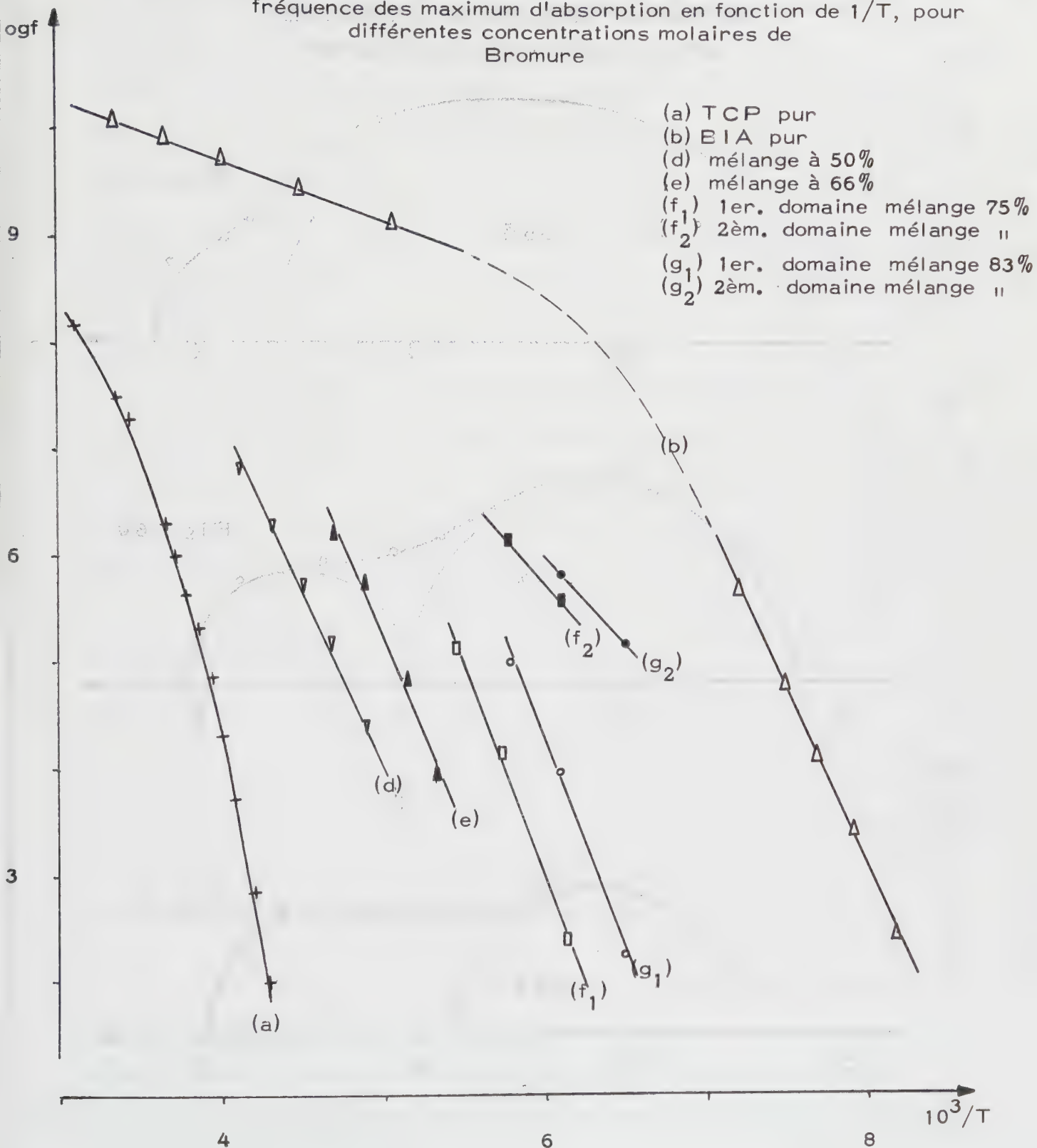
Paramètres diélectriques pour un mélange équimolaire de BROMURE et de CHLORURE d'ISOBUTYLE, selon DENNEY (1957, 1959)

TABLEAU I

Figure 58

TRICRESYLPHOSPHATE + BROMURE D'ISOAMYLE

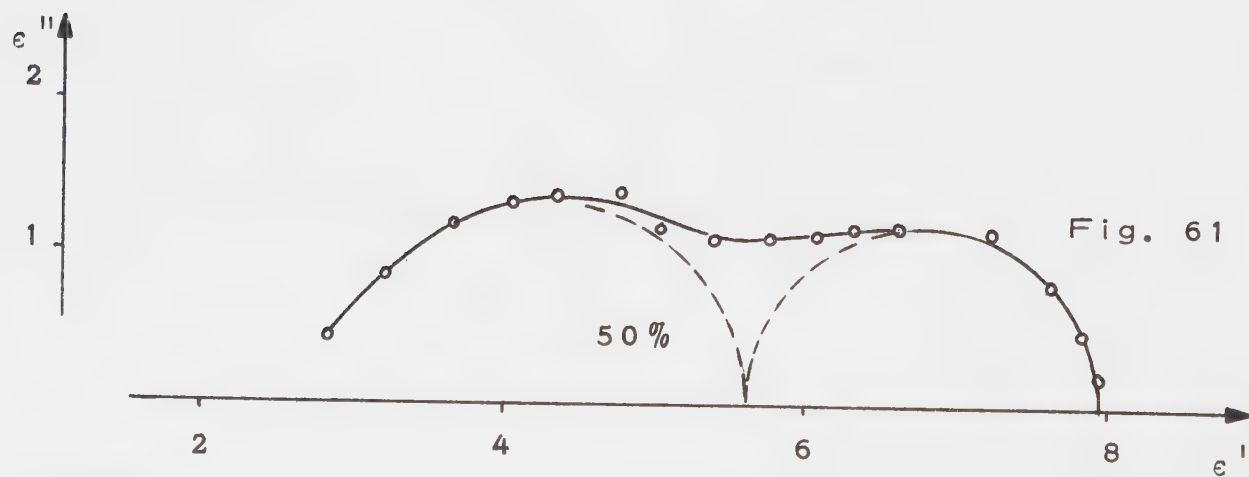
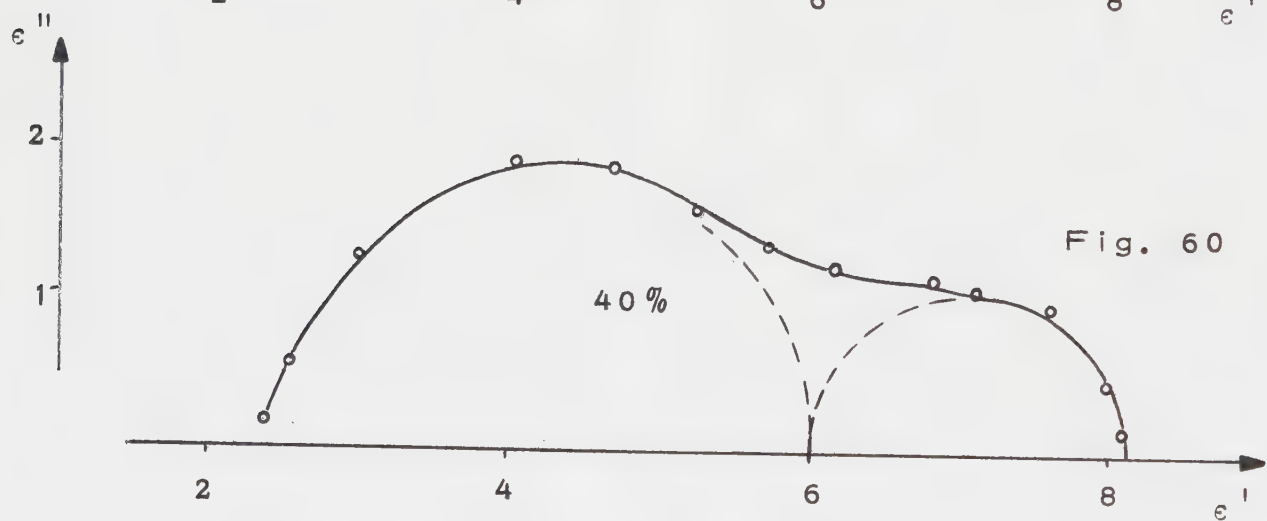
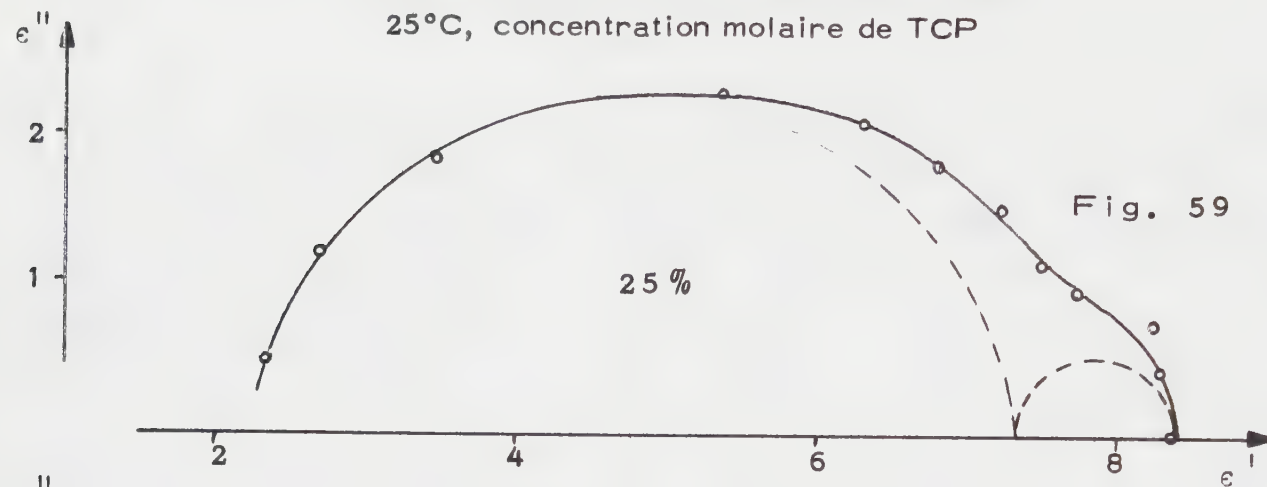
fréquence des maximum d'absorption en fonction de $1/T$, pour différentes concentrations molaires de Bromure



BROMURE D'ETHYLE + TRICRESYLPHOSPHATE

DECOMPOSITIONS EN DEUX DOMAINES

25°C, concentration molaire de TCP



sont convenablement représentés par des expressions de DAVIDSON et COLE et que le rapport des fréquences des maximums d'absorption pour les corps purs est supérieur à 10^7 , nous observons, selon les concentrations utilisées, un ou deux domaines d'absorption. La figure 58 résume les résultats expérimentaux concernant les fréquences des maximums d'absorption des constituants et des mélanges, mais il faut souligner que dans le cas des mélanges, les domaines observés sont très fortement distribués.

Dans d'autres cas, en basse température pour les mélanges DIBUTYL PHTHALATE + BROMURE D'ISOAMYLE, nous n'avons observé qu'un seul maximum d'absorption, mais le spectre obtenu était cependant décomposable en deux domaines, partiellement superposés, les domaines d'absorption dans les mélanges étant très distribués. Dans ce cas le rapport des fréquences des maximums d'absorption pour les corps purs est supérieur à 10^6 .

Les mesures effectuées en basse température permettent donc de mettre en évidence, pour certains mélanges et pour certaines concentrations, deux domaines distincts d'absorption. Mais il faut souligner que les constituants purs utilisés présentent alors des spectres fortement distribués et que les domaines observés sont eux-mêmes très distribués.

Pour exploiter les résultats obtenus à la température ambiante, et compte tenu des remarques formulées au chapitre IV, nous avons décomposé les spectres expérimentaux obtenus en deux domaines. Les figures 59 à 61 montrent cette décomposition pour des mélanges BROMURE D'ETHYLE + TRICRESYLPHOSPHATE.

MELANGES BROMURE D'ETHYLE + TRICRESYLPHOSPHATE à 25°C

f_m en gigahertz

BROMURE D'ETHYLE	$\epsilon_s = 9,28$	$f_m = 50$	$d_{20} = 1,460$
TRICRESYLPHOPHATE	$\epsilon_s = 7,05$	$f_m = 0,031$	$d_{20} = 1,183$

Concentration en BROMURE D'ETHYLE

molaire %	Volumique %	ϵ_s	$\epsilon_{\infty 1}$	f_{m1}	f_{m2}
50	18,5	7,9	5,6	0,2	5
60	25,5	8,05	6	0,5	8
75	40,5	8,35	7,3	0,75	15

TABLEAU II

MELANGES BROMURE D'ISOAMYLE + TRICRESYLPHOSPHATE à 25°C

f_m en gigahertz

BROMURE D'ISOAMYLE	$\epsilon_s = 6,13$	$f_m = 12,5$	$d_{20} = 1,215$
TRICRESYLPHOSPHATE	$\epsilon_s = 7,05$	$f_m = 0,031$	$d_{20} = 1,83$

Concentration en BROMURE D'ISOAMYLE

molaire %	volumique %	ϵ_s	$\epsilon_{\infty 1}$	f_{m1}	f_{m2}
25	11,2	7,01	4,2	0,07	1,5
33,3	16	6,95	4,2	0,08	1,7
50	27,6	6,95	4,6	0,15	2,6
66,6	43,2	6,73	4,9	0,2	3,5
80	60,5	6,5	5,8	0,25	5

TABLEAU III

Dans les tableaux II et III nous avons reporté les résultats expérimentaux et les résultats des décompositions, en indiquant les concentrations molaire et volumique des mélanges, celle-ci étant calculées à partir de la densité d_{20} des substances pures à 20°C. Dans ces tableaux $\epsilon_{\infty 1}$, f_{m1} et f_{m2} désignent respectivement la permittivité aux très hautes fréquences correspondant au premier domaine observé (qui est aussi la permittivité basse fréquence du second domaine) et les fréquences des maximums d'absorption pour le domaine basse fréquence (f_{m1}) et pour le domaine haute fréquence (f_{m2}).

Les figures 62 et 63 montrent les variations de $\epsilon_s - \epsilon_{\infty 1}$ (correspondant à l'amplitude du domaine basse fréquence) en fonction des concentrations volumique ou molaire, les figures 2 et 10 du chapitre II présentant de même les variations de la permittivité statique ϵ_s des mélanges. Enfin sur les figures 64 et 65 nous avons représenté, en fonction des concentrations volumique et molaire, les fréquences des maximums d'absorption des corps purs et des domaines dans les mélanges. Si l'on compare ces derniers résultats à ceux obtenus dans le cas de mélanges d'un soluté polaire dans des solvants non polaires en fonction de la viscosité de ces solutions, on est amené à suggérer que le domaine basse fréquence dans ces mélanges est attribuable à la contribution du TRICRESYLPHOSPHATE et que le domaine haute fréquence est dû à la contribution du BROMURE d'ISOAMYLE, dans le premier cas, et celle du BROMURE d'ETHYLE dans l'autre cas.

En conclusion ; les spectres des mélanges étudiés, tant à la température ambiante qu'aux basses températures, formés à partir de deux

PARAMETRES DES DECOMPOSITIONS EN DEUX DOMAINES DES SPECTRES
DES MELANGES TRICRESYLPHOSPHATE(TCP) + BROMURE D'ISOAMYLE(BIA)
ou BROMURE D'ETHYLE(BE)

à 25 °C , en fonction des concentrations molaire (o) et volumique (+)

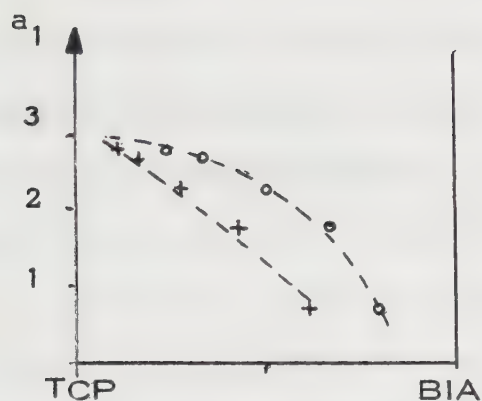


Fig 62

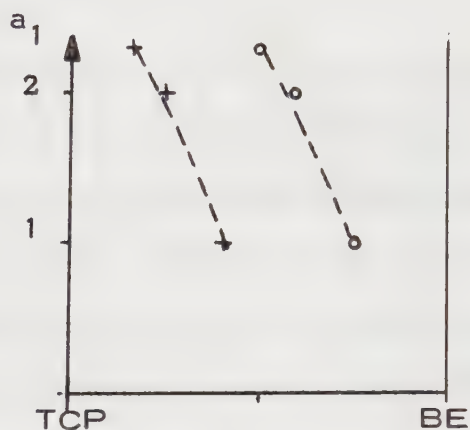


Fig 63

Amplitude du premier domaine dans les mélanges

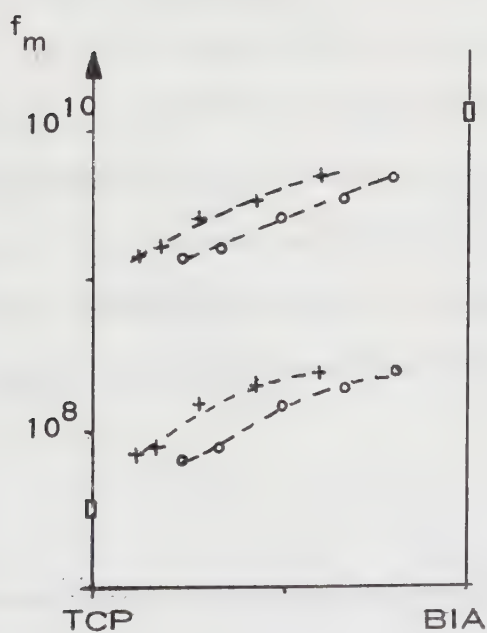


Fig 64

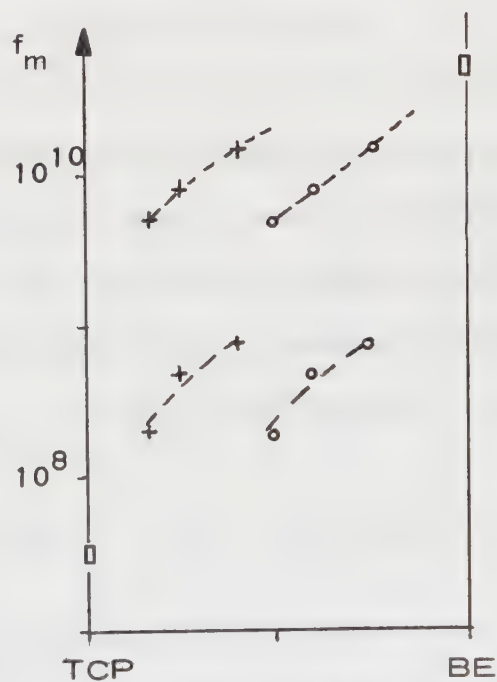


Fig 65

Fréquences des maximums d'absorption des deux domaines

constituants, présentant, à la température considérée, des maximums d'absorption dont le rapport des fréquences est de l'ordre de 10, ne peuvent être décomposés en deux domaines d'absorption. En haute température, pour des rapports des fréquences critiques des domaines d'absorption des constituants purs de l'ordre de quelques centaines on peut présenter les résultats expérimentaux sous la forme de deux domaines d'absorption, mais il faut, en fait, utiliser des constituants pour lesquels ces rapports sont de l'ordre de 10^3 pour voir apparaître deux maximums distincts sur les courbes expérimentales. En basse température, compte tenu probablement du fait que les substances présentent alors à l'état pur des domaines d'absorption très distribués, il faut un rapport des fréquences critiques de l'ordre de 10^6 pour pouvoir présenter les résultats expérimentaux sous la forme de deux domaines d'absorption distincts.

Dans ces conditions, il semblerait que les deux constituants gardent une certaine individualité. Nous pouvons, pour étayer cette interprétation, rappeler qu'en 1965 DAMBLIN, étudiant des mélanges ternaires de CHLOROFORME + ACETONE dans un solvant non polaire (TETRACHLORURE de CARBONE) a présenté ses résultats expérimentaux sous forme de trois domaines distincts, qu'il a attribué, d'une part, au CHLOROFORME, d'autre part, à l'ACETONE et enfin à un complexe CHLOROFORME + ACETONE.

Mélanges "Non Associé" + "Associé"

Dans les tableaux 4 et 5 sont rassemblés les résultats expérimentaux et les décompositions des spectres observés, présentés comme pour

MELANGES BROMURE D'ISOAMYLE + 3 METHYL HEPTANEDIOL 2,4 à 25°C

f_m en gigahertz

BROMURE D'ISOAMYLE	$\epsilon_s = 6,13$	$f_m = 12,5$	$d_{20} = 1,215$
3 METHYL HEPTANEDIOL 2,4	$\epsilon_s = 18,3$	$f_m = 0,025$	$d_{20} = 0,928$

Concentration en BROMURE D'ISOAMYLE

molaire %	volumique %	ϵ_s	$\epsilon_{\infty 1}$	f_{m1}	f_{m2}
50	44,2	12,1	5,6	0,12	4
66,6	61,2	9,75	5,7	0,18	6
75	70,3	8,6	5,9	0,25	8
83,3	79,5	7,45	5,95	0,3	10

TABLEAU IV

MELANGES BROMURE D'ISOAMYLE + ETHYLE-2 HEXANOL-1 à 25°C

f_m en gigahertz

BROMURE D'ISOAMYLE	$\epsilon_s = 6,13$	$f_m = 12,5$	$d_{20} = 1,215$
ETHYL-2 HEXANOL-1	$\epsilon_s = 7,6$	$f_m = 0,12$	$d_{20} = 0,833$

Concentration en BROMURE D'ISOAMYLE

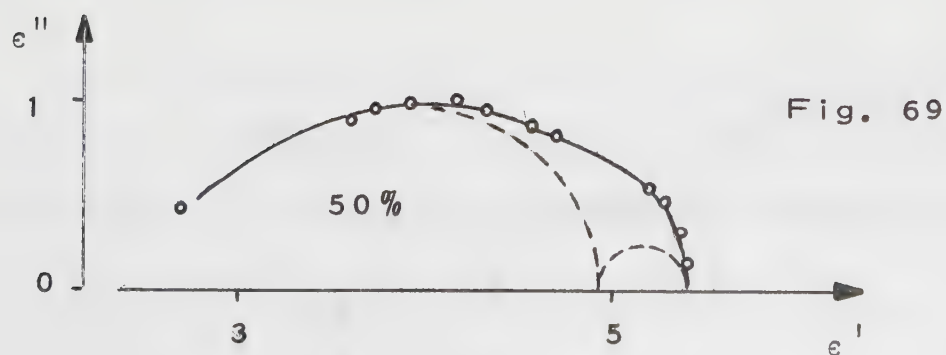
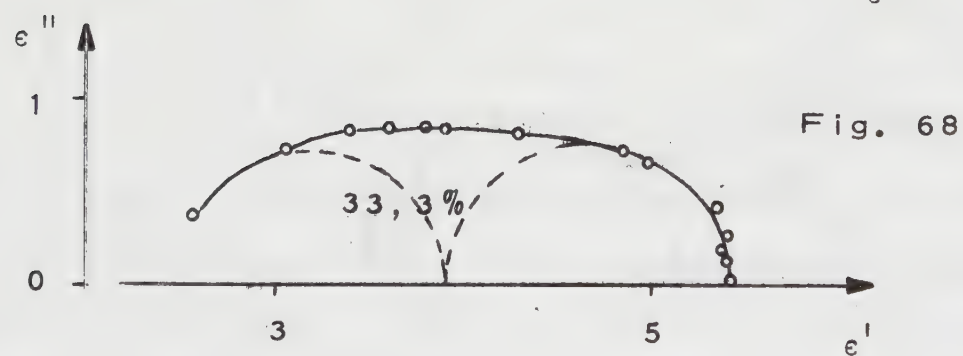
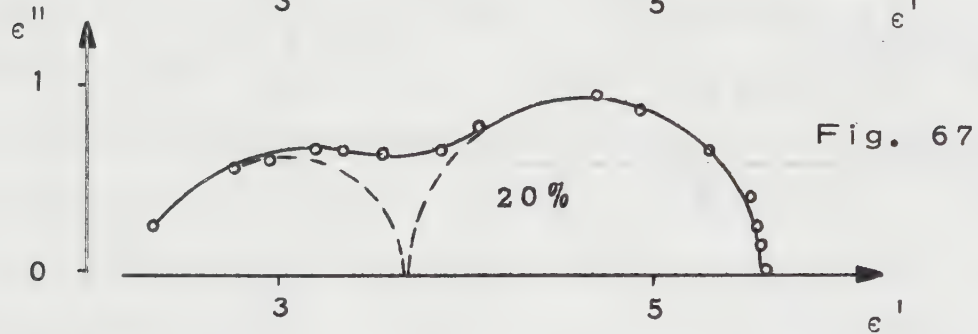
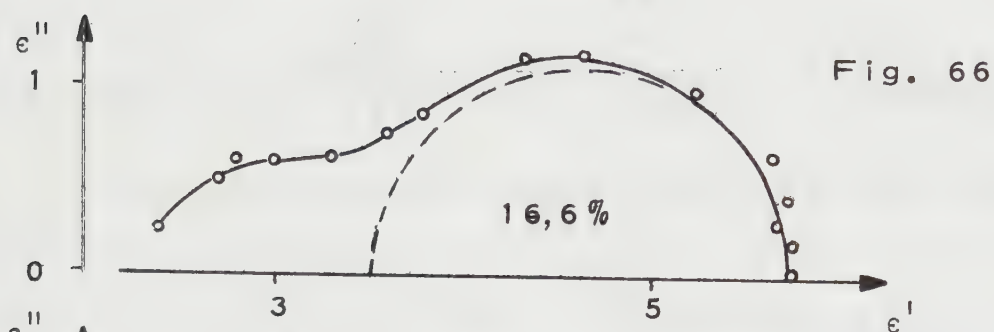
molaire %	volumique %	ϵ_s	$\epsilon_{\infty 1}$	f_{m1}	f_{m2}
16,6	13,7	5,76	3,4	0,2	3
20	16,6	5,61	3,6	0,3	3,5
33,3	28,4	5,4	3,9	0,5	4
50	44,2	5,4	4,9	0,6	4,5
66,6	61,4	5,5			6
75	70,4	5,5			7

TABLEAU V

BROMURE D'ISOAMYLE + ETHYL-2 HEXANOL-1

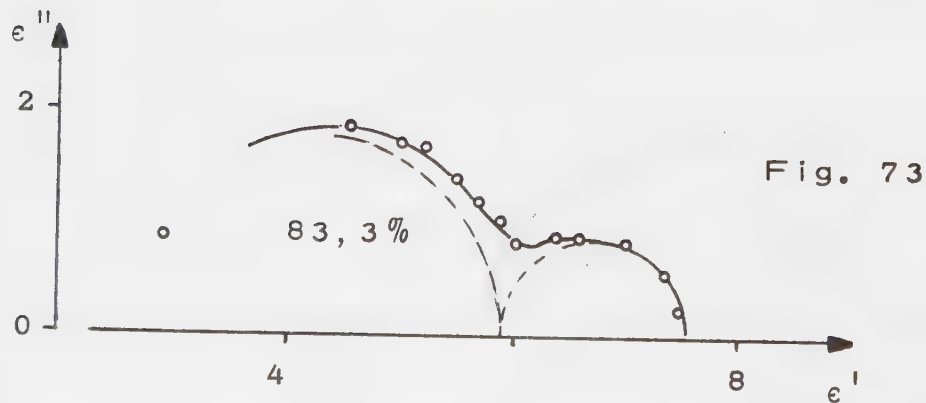
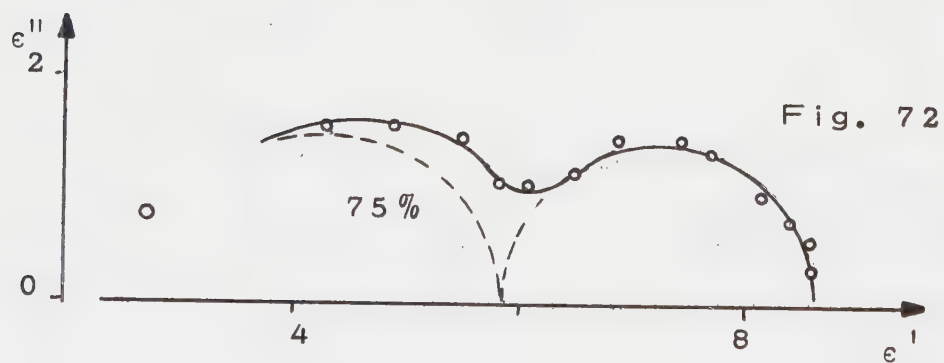
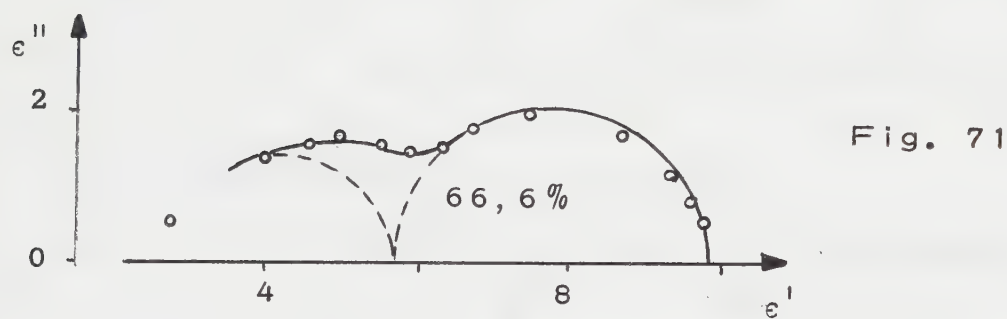
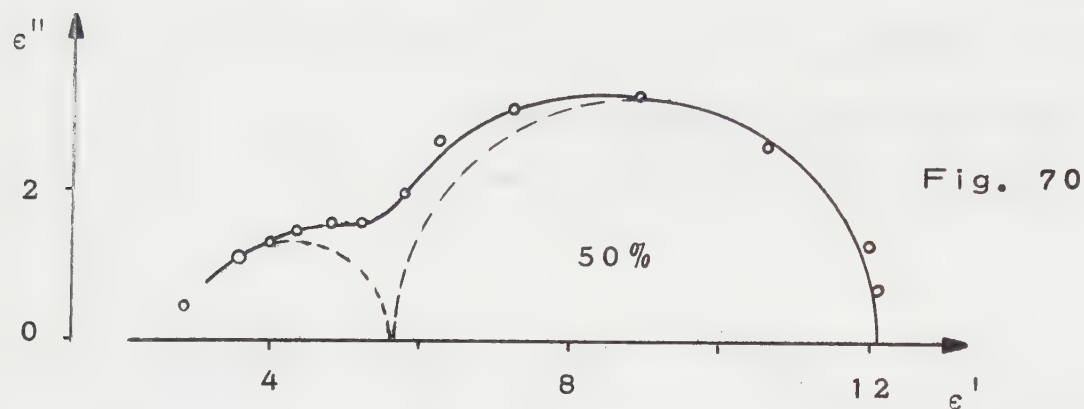
DECOMPOSITION DES SPECTRES

à 25°C, pour différentes concentrations molaires de Bromure



DECOMPOSITIONS DES SPECTRES

à 25°C, pour différentes concentrations molaires en Bromure



les autres mélanges. Les figures 66 à 73 présentent, sur les diagrammes de COLE et COLE, les décompositions.

Il faut souligner le comportement anormal de la permittivité statique dans le cas de ces mélanges (figure 1 du chapitre III) où la permittivité statique du mélange BROMURE d'ISOAMYLE + ETHYL 2 HEXANOL 1 passe par un minimum lorsqu'on fait varier la concentration.

Dans le cas des mélanges TRICRESYLPHOSPHATE + ETHANOL, nous avons montré au chapitre précédent que les résultats expérimentaux concernant ces mélanges ne permettent de déterminer qu'un seul domaine d'absorption à 25°C, mais que l'on pouvait observer deux domaines en basse température. Nous pouvons aussi souligner, pour ces mélanges, un comportement que nous n'avons pas observé dans les autres cas : lorsqu'on passe d'une concentration molaire d'ETHANOL de 50% à des concentrations plus fortes, les deux domaines observés dans les mélanges ont alors des fréquences critiques qui ont tendance à se rapprocher (figure 37). Dans le cas des mélanges BROMURE d'ISOAMYLE + ETHYLE 2 HEXANOL 1 ou 3 METHYL HEPTANEDIOL 2, 4 les mélanges présentent, deux domaines d'absorption dans le domaine des concentrations étudiées dont les fréquences des maximums restent dans un rapport sensiblement constant, respectivement égale à 80 et 130 quelles que soient les concentrations.

On doit souligner que dans le cas de ces solutions, plusieurs des résultats obtenus ne semblent pas concordants. Par exemple DENNEY a présenté en 1959, des résultats concernant l'étude, en basse température,

FIGURE 74

Fréquence des maximums d'absorption en fonction de $1/T$

(a) ETHYL-2 HEXANOL-1

(b) BROMURE D'ISOAMYLE

(c₁) Domaine basse fréquence

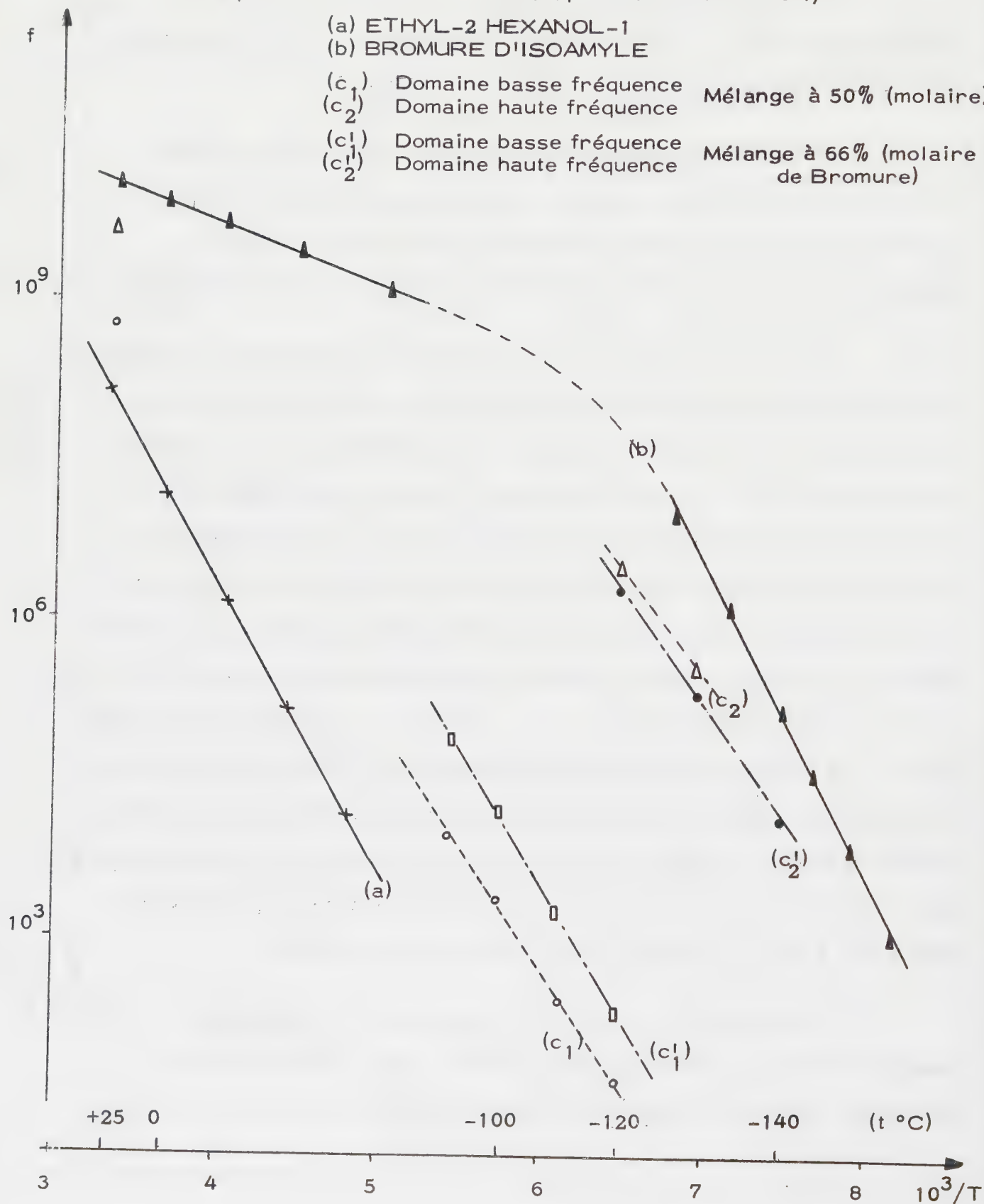
(c₂) Domaine haute fréquence

(c₁') Domaine basse fréquence

(c₂') Domaine haute fréquence

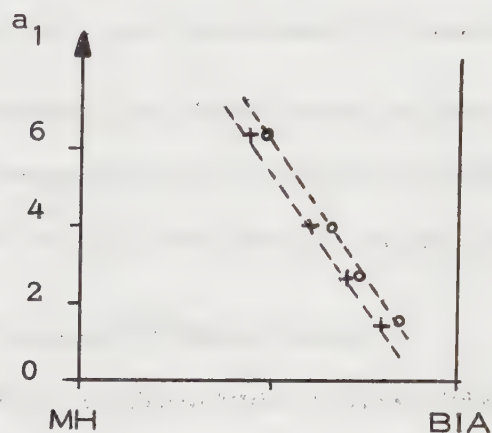
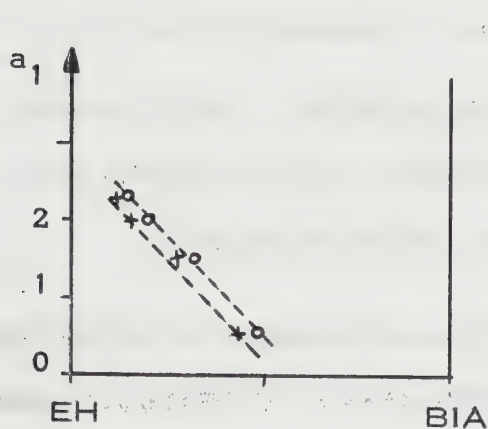
Mélange à 50% (molaire)

Mélange à 66% (molaire
de Bromure)

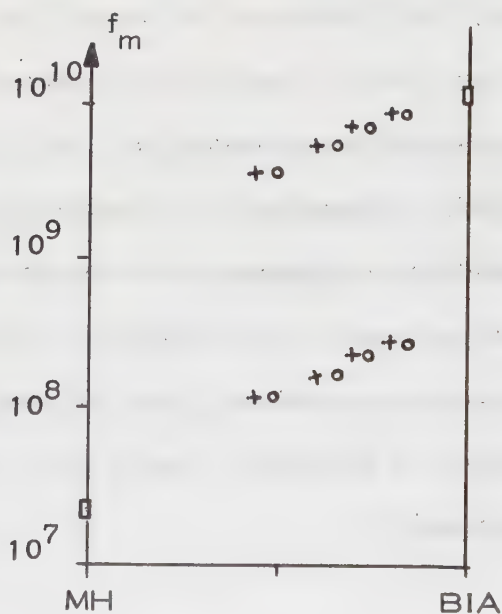
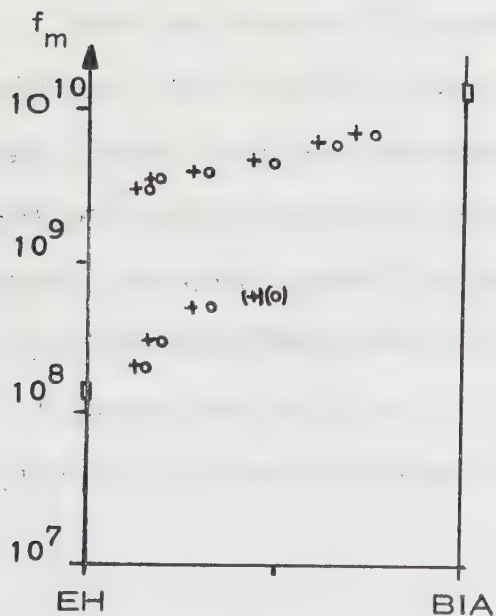


PARAMETRES DES DECOMPOSITIONS EN DEUX DOMAINES DES SPECTRES
DES MELANGES : BROMURE D'ISOAMYLE(BIA) + ETHYL-2 HEXANOL-1(EH)
ou 3-METHYL HEPTANEDIOL 2-4 (MH)

à 25°C, pour différentes concentrations molaires(o) et volumiques (+)



Amplitude du premier domaine dans les mélanges



Fréquence des maximums d'absorption des deux domaines

des mélanges BROMURE d'ISOAMYLE + PROPANOL. Il a montré :

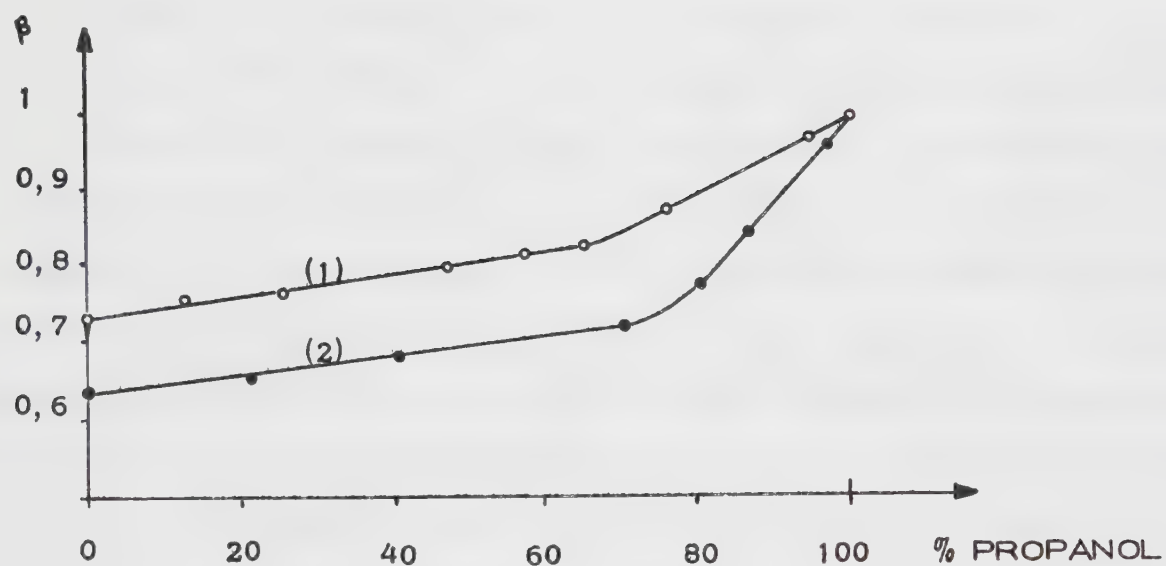
1°) que la fréquence critique du premier domaine est inférieure à celle de l'alcool, la fréquence du deuxième domaine étant elle-même inférieure à celle du BROMURE d'ISOAMYLE, aux mêmes températures ; ces résultats sont différents de ceux présentés sur les figures 74, 77 et 78

2°) que le paramètre β de l'expression de DAVIDSON et COLE caractérisant le domaine haute fréquence dans les mélanges est le même à une température donnée que celui du BROMURE d'ISOAMYLE pur.

Nous devons remarquer que nous avons observé un comportement semblable pour des mélanges BROMURE d'ISOAMYLE + ETHANOL à basse température.

En conclusion, en ce qui concerne les mélange "ASSOCIE" + "NON ASSOCIES", il est communément admis par beaucoup d'auteurs que l'on peut observer deux domaines d'absorption dans les mélanges si le rapport des temps de relaxation des corps purs est suffisamment élevé, mais qu'il faut, pour cela, effectuer des mesures en faisant très largement varier les concentrations ; il est difficile d'apporter beaucoup d'autres précisions. Toutefois si l'on constate à une même température que la fréquence du maximum d'absorption du domaine que l'on peut lier au corps non associé varie peu avec la concentration, dans le cas du BROMURE d'ISOAMYLE, et reste très proche des valeurs obtenues pour le corps pur. Par contre le domaine lié à l'alcool semble avoir un comportement variable suivant l'alcool utilisé.

FIGURE 79



Variation du paramètre β avec la concentration molaire de PROPANOL

(1) mélanges BUTANEDIOL 1-3 + PROPANOL

(2) mélanges GLYCEROL + PROPANOL

(Mac DUFFIE, LAMACCHIA, CONORD 1963)

Mélanges "Associé" + "Associé"

Dans ce cas, tous les résultats expérimentaux antérieurement publiés, ainsi que nos propres mesures, montrent que les mélanges ne présentent qu'un seul domaine d'absorption, même lorsqu'à la température considérée, le rapport des fréquences critiques des domaines des constituants purs atteint et même dépasse 10^6 .

A 25°C , comme nous l'avons montré au chapitre précédent, le spectre du mélange METHANOL + 3 METHYL HEPTANEDIOL 2, 4 n'est pas représentable par un arc de DAVIDSON et COLE et des mesures à basse température donnent des résultats analogues, par exemple pour des mélanges ETHANOL + 3 METHYL HEPTANEDIOL 2, 4. Les spectres expérimentaux observés sont très fortement distribués. Mais nous devons cependant signaler des résultats différents obtenus par Mc DUFFIE, LAMACCHIA et CONORD, en 1963 sur des mélanges PROPANOL + BUTANEDIOL 1, 3 ou GLYCEROL. Ces auteurs ont obtenu, à diverses températures, des spectres d'absorption convenablement représentés par les expressions de DAVIDSON et COLE et lorsqu'ils ont étudié les variations du paramètre β en fonction de la concentration, ils ont obtenu des courbes constituées de deux segments de droites, passant par les valeurs obtenues pour les corps purs et se rejoignant pour une proportion molaire de 70% à 75% de PROPANOL (figure 79). Il faut souligner que dans ce cas le rapport des fréquences critiques des constituants purs est de l'ordre de 10^3 .

Il est donc fort délicat de tirer des conclusions très générales.

Toutefois, on peut constater que pour certains mélanges "Associé" + "Associé" on peut obtenir des spectres hertziens intermédiaires entre ceux des constituants purs, mais que l'on obtient aussi des courbes d'absorption qui sont plus "aplaties". Il est certain que dans le cas de ces substances, on peut attribuer une partie importante des spectres d'absorption des corps purs à un mécanisme coopératif que certains expriment en supposant des temps de vie ou de réorganisation des microstructures, que d'autres lient directement à l'action des liaisons intermoléculaires (liaison hydrogène) et au temps de vie de ces liaisons. Les résultats expérimentaux peuvent apporter ici une contribution dans la mesure où, dans les mélanges binaires de liquides "associés", les microstructures peuvent être supposées constituées par des mélanges, les liaisons Hydrogène pouvant lier des molécules de type différent. Dans ce sens, les résultats présentés sur la figure 78 confirmeraient ces suppositions, puisqu'on observe une cassure sur les représentations de β , pour environ deux moles d'alcool pour une de DIOL et pour environ trois moles d'alcool pour une de TRIOL.

On pourrait aussi ajouter que dans certains cas les parties haute fréquence des spectres qui ne sont plus représentables par les expressions de DAVIDSON et COLE font apparaître alors des mécanismes qui ne sont plus directement liés aux liaisons hydrogène ou au microstructure.

Interprétation des résultats expérimentaux et conclusions

Nous devons d'abord faire une remarque concernant le choix des substances étudiées. Il est, en effet, très difficile de proposer des interprétations quantitatives sur des substances à structures moléculaires aussi complexes que celle du TRICRESYLPHOSPHATE, par exemple, mais nous avons été amené à utiliser quelques constituants de cette sorte parce que nous désirions étudier l'existence de plusieurs mécanismes distincts d'absorption présentés par des mélanges de liquides polaires, ce qui nécessitait d'effectuer les mesures sur des systèmes dont les constituants présentent, à l'état pur et à une température, des temps de relaxation extrêmement différents.

Les résultats obtenus sur les mélanges "Non Associé" + "Non Associé" et "Non Associé" + "Associé" montrent que l'on doit admettre qu'il existe effectivement, dans les spectres d'absorption de tels mélanges, deux domaines d'absorption distincts, mais il est difficile d'interpréter complètement les résultats obtenus, notamment en basse température. La plupart des auteurs interprètent en effet les résultats expérimentaux, convenablement représentables par les expressions de DAVIDSON et COLE par un effet caractérisant "l'état vitreux" ; dans cette voie, il est alors très difficile d'expliquer la forme des spectres expérimentaux présentant deux domaines d'absorption tous deux fortement distribués .

On peut revenir au modèle proposé par GLARUM, dont nous avons rappelé les points essentiels au chapitre III. Cet auteur interprète la relaxation

comme un phénomène coopératif et considère que le temps de relaxation des dipôles, en l'absence de lacunes, correspond à un "temps de structure" et que la présence d'une lacune au voisinage d'un dipôle libère celui-ci du processus structural. Dans le cas des mélanges de deux liquides "Associés", ce modèle semble parfaitement adapté pour légitimer les différentes hypothèses adoptées par les auteurs qui considèrent des temps d'organisation de microstructures ou d'interaction moléculaire par liaison hydrogène. En effet dans le cas des mélanges "Associé" + "Associé" ce modèle des liaisons doit exister entre les différents types de molécules et il est alors possible d'interpréter, par exemple, les résultats présentés par Mc DUFFIE, LAMACCHIA et CONORD (rappelés sur la figure 79) en considérant que dans le cas TRIOL + ALCOOL (GLYCEROL + PROPANOL) examiné, jusqu'à une proportion molaire de 75% de PROPANOL, les microstructures sont essentiellement celles que l'on observerait dans le GLYCEROL pur. Dans ces conditions, le modèle de GLARUM permet de prévoir que la distribution des temps de relaxation dans les mélanges doit rester à peu près constante jusqu'au moment où la concentration molaire en PROPANOL dépasse 75%, au-delà de laquelle intervient un état moléculaire complexe intermédiaire entre celui du GLYCEROL et celui du PROPANOL. Dans le cas DIOL + ALCOOL on peut prévoir que la proportion de PROPANOL doit être ramenée à 66%, ce qui est bien conforme aux résultats expérimentaux.

Dans l'étude des mélanges dont le spectre d'absorption présente deux domaines distincts d'absorption on doit réexaminer les hypothèses formulées par GLARUM. On peut, par exemple, admettre :

1) que chaque type de dipôles est supposé pouvoir s'orienter, sous l'action du champ appliqué, avec un temps de relaxation bien défini (τ_1 et τ_2).

2) qu'un certain nombre de défauts sont présents dans le mélange, leur mouvement étant correctement décrit par des équations de diffusion. Lorsqu'un défaut atteint un dipôle, celui-ci relaxe complètement et immédiatement (il faut entendre ici que le dipôle relaxe en un temps très petit par rapport à τ_1 et τ_2), les probabilités pour qu'une lacune atteigne, à l'instant t , un dipôle d'un type ou de l'autre étant identique.

Dans ces conditions, les expressions proposées par GLARUM semblent alors applicables et l'on peut montrer que la fonction de distribution des temps de relaxation doit s'écrire ;

$$F(a) = \pi^{-1} \left(\frac{A_1}{(a - a_1)^{1/2}} \cdot \frac{a}{(a - a_1 + 1)} + \frac{A_2}{(a - a_2)^{1/2}} \cdot \frac{a}{(a - a_2 + 1)} \right)$$

où $a = l_0^2 / D \tau$, $a_1 = l_0^2 / D \tau_1$ et $a_2 = l_0^2 / D \tau_2$

l_0 désignant la distance moyenne entre un dipôle et le plus proche défaut et D le coefficient de diffusion de ces défauts, dans la substance étudiée.

Donc, si $\tau_1 \gg \tau_2$ (c'est à dire $a_2 \gg a_1$) on voit clairement que la permittivité complexe pourra présenter deux domaines d'absorption. Si $a_1 \gg 1$ on observera deux domaines de type DEBYE, avec des temps de relaxation respectivement égaux à τ_1 et τ_2 . Si $a_2 \gg 1$ et $a_1 \simeq 1$ on observera un domaine de type DEBYE en haute fréquence (avec un temps de relaxation τ_2) et un domaine basse fréquence distribué. Si $a_2 \simeq 1$, on

observera deux domaines distribués.

On voit donc ainsi que ce modèle permet d'expliquer que le spectre d'absorption d'un mélange de deux liquides polaires puisse présenter deux domaines d'absorption distincts et tous deux fortement distribués. Néanmoins, ce modèle doit être utilisé avec prudence pour interpréter les résultats des mesures effectuées à haute température car, d'une part, le temps de relaxation des dipôles en l'absence de lacunes peut devenir voisin du temps de relaxation des dipôles en présence de lacunes (valeur nécessairement différente de zéro) et, d'autre part, la probabilité pour qu'une lacune atteigne un dipôle à l'instant t croît avec la température, donc le temps de relaxation en présence de lacunes devient d'autant plus important.

En outre, ce modèle ne permet pas d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus par plusieurs auteurs, relatifs à des mélanges "Associé" + "Non Associé", et que nous avons confirmés dans le cas de certains mélanges étudiés à basse température, où il apparaît un domaine basse fréquence de type DEBYE, pratiquement non distribué, et un domaine haute fréquence très distribué. Nous devons alors supposer que les lacunes n'ont pratiquement aucun effet lorsqu'elles arrivent au voisinage des dipôles de l'un des deux types. Ceci permet de prévoir l'existence d'un domaine basse fréquence peu ou pas distribué et d'un domaine haute fréquence très distribué. Si l'on considère que le mécanisme dans les liquides du type "Associé" est lié aux liaisons hydrogène ou au temps d'existence de microstructures, alors dans les mélanges "Associé" +

"Non Associé" le premier domaine observé dans le spectre ~~des~~ mélanges doit être attribué à ces phénomènes et il faut admettre que les lacunes n'auraient que peu d'influence sur les dipôles constitutifs de ces structures (ceci étant confirmé par la faible distribution de ces domaines B.F. et par le fait que les énergies d'activation de ces domaines sont toujours très proches de celles observées sur les corps purs). Mais le modèle de GLARUM suppose un temps de relaxation d'une structure et en introduisant deux temps de relaxation nous avons, en fait, profondément modifié l'interprétation de ce modèle. Il est alors peut être possible d'admettre, dans le cas des mélanges "Associé" + "Non Associé", qu'il existe deux mécanismes distincts, l'un étant lié aux microstructures à liaison hydrogène, l'autre étant un mécanisme coopératif concernant principalement les dipôles du composant "Non Associé". Mais dans le cas des mélanges "Non Associé" + "Non Associé", il paraît difficile de pouvoir considérer deux mécanismes de structure coexistant dans le mélange et l'on est donc, en fait, amené à considérer que le phénomène coopératif ne va pas jusqu'à envisager un modèle de "structure organisée" dans ces substances, mais plutôt une interaction du type "visqueux" entre les molécules, ce qui complèterait alors le modèle examiné ci-dessus selon lequel les lacunes auraient une action différente sur des "structures" vraiment organisées (telles que celle correspondant à la liaison hydrogène) et sur des molécules à orientation fortement gênée dans un milieu "visqueux".

On voit, par cet essai d'interprétation des résultats expérimentaux

taux obtenus par nous-même et par d'autres auteurs, que le champ d'investigation reste encore très largement ouvert et que seule l'analyse d'un grand nombre de spectres obtenus avec des constituants à structures moléculaires très diverses (et dans des domaines très étendus de fréquence et de température) permettra de choisir parmi les différentes interprétations théoriques actuellement proposées ou d'en concevoir de nouvelles :

BIBLIOGRAPHIE

- ANDRADE E.N. 1934, Phil. Mag. 17, 497, 698
- ANDRADE A.N. - DODD C. 1950, Proc. Roy. Soc. G.B. A, 204, 449
- BARRIOL J. - WEISSBECKER A. 1964, C.R. Acad. Sci. PARIS 259, 2831
- BEGUIN CI. - GAUMANN T. 1958, Helv. Chim. Acta 41, 1951
- BHATTACHARYYA T.J. - GOPALAN T.V. - KADABA P.K. 1967, J. Materials
Scie. Eng. 1, 257
- BHATTACHARYYA T.J. - MATHUR M.S. - GOPALAN T.V. - KADABA P.K.
1966, J. Mater. Sci. Eng. 1, 183
- BLED J. - BRESSON A. - PAPOULAR R. WELGROWE J.G. 1964, Onde Electri-
que 44, 1, 26
- BOSS F.F. 1958, Thèse LEIDEN
- BOTTCHER C.J.F. 1952, Theory of Electric Polarisation Elsevier
- BROT C. - MAGAT M. - REINISCH L. 1953, Koll. Zeit. 134, 101
- CAVEL E.A.S. - JERRARD H.G. - SIMMONDS B.A.W. - SPEED J.A. 1965, J.
Phys. Chem. 69, 3657
- CELIANO A.V. - GENTILE P.S. - CEFOLA M. 1962, J. Chem. Engng. Dada 7, 391
- COLE R.H. - COLE K.S. 1941, J. Chem. Phys. 9, 341
- COLE R.H. 1957, C.R. VI Coll. AMPERE 46
1962, C.R. XI Coll. AMPERE 96
1963, J. Chem. Phys. 39, 2602
1965, J. Chem. Phys. 42, 637
- COLLOMB L. 1966, D.E.S. ORSAY
- CONSTANT E. 1962, Thèse d'état LILLE
- DAMBLIN J.J. 1965, Thèse 3° cycle LILLE
- DAUMEZON P. - MORIAMEZ M. - ARNOULT R. 1962, C.R. XI Coll. AMPERE 235
- DAUMEZON P. 1962, Thèse 3° cycle ORSAY
- DAUMEZON P. - ARNOULT R. 1964, C.R. XIII Coll. AMPERE 346
- DAUMEZON P. - SIXOU P. - ARNOULT R. 1966, C.R. XIV Coll. AMPERE 680
- DAVIDSON D.W. 1961, Canad. J. Chem. 39, 571

DEBYE P. 1929, Polar Molécule Chem. Catal. Cie. N.Y.
 DECROOCQ D. 1964, Bull. Soc. Chim. F. 1, 127
 DENNEY D.J. - COLE R.H. 1955, J. Chem. Phys. 23, 1767
 DENNEY D.J. 1959, J. Chem. Phys. 30, 259
 1959, J. Chem. Phys. 30, 1019
 DENNEY D.J. - RING J.W. 1963, J. Chem. Phys. 39, 1268
 FOREST E. - SMYTH C.P. 1965, J. Phys. Chem. 69, 1302
 FROHLICH H. 1958, Theory of Dielectrics, Clarendon Press
 GARG S.K. - KADABA P.K. 1965, J. Phys. Chem. 69, 674
 GILLOT D. 1966; D.E.S. ORSAY
 GLARUM S.H. 1960, J. Chem. Phys. 33, 1371
 1960, J. Chem. Phys. 33, 639
 GOMEL M. 1965, C.R. Acad. Sci. PARIS 261, 403
 HILL N.E. 1954, Proc. Phys. Soc. G.B. B, 67, 149
 KADABA P.K. 1954, J. Chem. Phys. 22, 1465
 1956, Bull. Amer. Phys. Soc. 1, 265
 1958, J. Phys. Chem. 62, 887
 KADABA P.K. - GARG S.K. 1962, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 573
 KAMIYOSHI K. - FUJIMURA T. 1962, J. Phys. Rad. 23, 337
 KILP H. - GARG S.K. - SMYTH C.P. 1966, J. Chem. Phys. 45, 2799
 KIRKWOOD J.G. 1939, J. Chem. Phys. 7, 911
 1940, Ann. N.Y. Acad. Sci. 40, 315
 KUBO R. 1957, J. Phys. Soc. JAPAN 12, 570
 LAURENT M. 1965, D.E.S. ORSAY
 LASSIER B. - BROT C. 1966; C.R. XIV Coll. AMPERE 693
 LE MONTAGNER 1960, J. Phys. 21, 609
 Mac DUFFIE G.E. - QUINN R.G. - LITOVITZ T.A. 1962, J. Chem. Phys. 37, 239
 Mac DUFFIE G.E. - LITOVITZ T.A. 1962, J. Chem. Phys. 37, 1699
 Mac DUFFIE G.E. - LAMACCHIA - CONORD A.E. 1963, J. Chem. Phys. 39, 1878
 MARCHAL E. - MARCHAL J. 1960, C.R. IX Coll. AMPERE 82
 MORIAMEZ C. 1960, Thèse LILLE
 MURALIDNARA Rao 1959, J. Sci. Ind. Res. 18 B, 103

- ONSAGER L. 1936, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1486
- OSPINOV O.A. - PANINA M.A. - KASHIERENOV O.E. 1961, J. General Chem. USSR
31, 2941
1961, Zh. Obshch. Khim USSR
31, 3153
- PERRIN J.P. 1966, D.E.S. ORSAY
- QUINN R.G. - SMYTH C.P. 1964, J. Chem. Phys. 41, 2037
- RODRIGUEZ-LARA J. 1966, Thèse 3^e cycle LILLE
- SAROJINI V. 1960, J. Sci. Ind. Res 19 B, p 52 et p 115
1962, Trans. Farad. Soc. 58, 1729
1962, J. Sci. Ind. Res. 21 B, 158
- SCHALLAMACH A. 1946, Trans. Farad. Soc. 42, 180
- SIXOU P. 1962, D.E.S. ORSAY
- SIXOU P. - 1966, C.R. XIV Coll. AMPERE 684
- SIXOU P. - DANSAS P. - GILLOT D. 1967, J. Chim. Phys. fr. 64, 834
- SIXOU P. - DAUMEZON P. - DANSAS P. 1967, J. Chim. Phys. Fr. 64, 824
- SIXOU P. - DANSAS P. - DAUMEZON P. 1967, C.R. Acad. Sci. PARIS 264, 1119
- SRIVATAVA H.N. 1960, Curr. Science (India) 29, 306
- TRAVERS F. 1965, D.E.S. ORSAY
- VON HIPPEL 1958, Dielectric Materials and Applications - Technology press of MIT
- WILLIAMS L. - FERRY J.D. 1953, J. Polymer Sci. 11, 169
- WURSTLIN 1949, Kolloid Zeit. 113, 18

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"PROPRIETES ELECTRONIQUES LIEES AUX
STRUCTURES VITREUSES"

